ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

64. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 314 Textfiguren

(Abgeschlossen August—September 1930)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 14. August 1930.

Seite

H. Pose, Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium. I. Abhängigkeit der Ausbeute und Energie der H-Teilchen von der Primärenergie. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1930) 1

Guido Beck, Zur Theorie der Atomzertrümmerung. (Eingegangen am 4. Juli 1930) 22

F. Matossi, Polarisation der Ramanstrahlung und Kristallstruktur. Nach Versuchen von H. Aderhold. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juli 1930) 34

E. Spiller, Messung des Reflexionsvermögens von glühendem Wolfram im ultravioletten Teil des Spektrums. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 21. Juni 1930) 39

J. Fridrichson, Über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1930) 43

E. Steinke, Über Schwankungen und Barometereffekt der kosmischen Ultrastrahlung im Meeresniveau. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930) 48

Bengt Edlén und **Algot Ericson** †, Lithiumähnliche Spektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, C IV, N V und O VI. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1930) 64

K. C. Kar, Die Wellenstatistik. (Eingegangen am 23. Juni 1930) 75

A. Gangull, Bemerkung zur Adsorptionstheorie von Sexl. (Eingegangen am 23. Juni 1930) 81

R. Schmid, Neuere Untersuchungen über die NO-β- und -γ-Banden. Zugleich Messungsergebnisse aus den Dissertationen von D. v. Farkas u. Theodora König enthaltend. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1930) 84

A. W. Banow, Über die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen durch Elektrolyte. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1930) 121

W. Alexandrow, Über eine neue Form der quasi-elektromagnetischen Gleichungen der Wellenmechanik. (Eingegangen am 16. Juni 1930) 135

G. W. Kellner, Zwei Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Die Kausalität in der Quantenmechanik. II." (Eingegangen am 27. Juni 1930) 147

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 20. August 1930.

K. Hedfeld und **R. Mecke,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. I. Bandenanalyse. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1930) . . 151

Seite

W. H. J. Childs und **R. Mecke**, Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. II. Intensitätsmessungen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1930) 162

R. Mecke, Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. III. Die Eigenfrequenzen einfacher symmetrischer Moleküle. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1930) 173

E. Brüche und **W. Ende**, Fadenförmige, sichtbare Elektronenstrahlen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930) 186

J. J. Trillat, Untersuchungen über die Struktur organischer Flüssigkeiten im Inneren und an der Oberfläche. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1930) 191

Walter Glaser, Zur Theorie der adiabatischen Invarianten. (Eingegangen am 1. Juli 1930) 214

Manfred Thomä, Über die an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Dampfdruckänderungen. Mit 5 Abbild. (Eingegangen am 3. Juli 1930) 224

Klara Weil, Über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Platin bei Entgasung im Hochvakuum und nachfolgender Beladung mit Wasserstoff. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930) 237

I. Strohhäcker, Bestimmung der adsorbierten Gashaut an Metalloberflächen durch Wägung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1930) 248

M. Savostianowa, Über die kolloidale Natur der färbenden Substanz im verfärbten Steinsalz. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1930) 262

R. Schmid, Über die NO-δ-Banden. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1930) 279

H. Mukherjee, Ein Wechselstromgalvanometer. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930) 286

S. C. Kar, Das Virial der Lorentzkräfte und der Strahlungsdruck. (Eingegangen am 16. Juni 1930) 292

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 28. August 1930.

Fritz Sauter, Zur Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren. II. (Eingegangen am 14. Juli 1930) . . . 295

Liselotte Wilberg, Das Verhalten der Kernschwingungsbanden des Ammoniumradikals im Umlagerungsgebiet. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1930) 304

G. Kurdjumow und **G. Sachs**, Über den Mechanismus der Stahlhärtung. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 36 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1930) 325

G. Sachs und **J. Weerts**, Elastizitätsmessungen mit Röntgenstrahlen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1930) 344

Seite

U. Dehlinger und L. Graf, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. I. Die tetragonale Gold-Kupferlegierung AuCu. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1930) 359

K. P. Jakowlew, Zur Frage nach der Trennung der Isotopen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1930) 378

Boris Hochberg und Anton Walther, Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an Chlornatriumkristallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1930) 392

J. Kudar, Die β-Strahlung und das Energieprinzip. (Eingegangen am 9. Juli 1930) 402

S. Arzibyschew und W. J. U. Juschakow, Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen mit gleichzeitiger Erwärmung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1930) 405

Harry Schmidt, Zur Theorie der erzwungenen Transversalschwingungen homogener Stäbe konstanten Querschnitts. (Eingegangen am 4. Juli 1930) . 411

B. Lagunoff, Über eine Erweiterung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes. (Eingegangen am 23. Juni 1930) 425

Emil Klein, Die optischen Erscheinungen vom Standpunkt der extremen Lichtquantentheorie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1930) 431

Richard v. Dallwitz-Wegner, Die Atmosphäre und der Samazustand. (Eingegangen am 13. Juli 1930) 439

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 4. September 1930.

W. Lochte-Holtgreven, Temperaturbestimmung in Entladungsröhren aus Intensitätsmessungen in Bandenspektren. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1930) 443

Werner Eulitz, Ein einfaches graphisches Verfahren zur Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen. (Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 265.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Juni 1930) 452

Klaus Schocken, Über die Ionisation von Gasen durch kurzwellige Röntgenstrahlen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1930) 458

Hans Bartels und Herbert Noack, Zur Theorie der Streuung langsamer Elektronen in Gasen und deren Anwendung auf die experimentelle Methodik. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1930) 465

S. Frisch, Über das Funkenspektrum des Neon (Ne_{II}). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juni 1930) 499

Walther Gerlach, Über das magnetische Charakteristikum des Eisenkristalls. (Eingegangen am 2. Juni 1930) 502

R. d'E. Atkinson, Über Resonanz und Dämpfung in der Theorie des Atomkerns. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1930) 507

Friedrich Groß, Über die Widerstandsänderung von dünnen Wismutschichten im Magnetfelde. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1930) 520

Wilhelm Büssem, Friedrich Groß und Karl Herrmann, Über die Struktur dünner Wismutschichten. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 17. Mai 1930) 537

Seite

L. Eckstein und **Ira M. Freeman**, Das Spektrum explodierender Lithiumdrähte. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1930) 547

N. v. Raschevsky, Über durch physikalische Struktur hervorgerufene Kettenreaktionen. (Eingegangen am 14. Juni 1930) 556

N. S. Akulov, Beweis der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung. Eine Bemerkung zur Weiss-Heisenbergschen Theorie. (Eingegangen am 19. Juli 1930) 559

V. Ambarzumian und **D. Iwanenko**, Zur Frage nach Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons. (Eingeg. am 21. Juli 1930) 563

G. W. Kellner, Die Kausalität in der Physik. (Eingegangen am 22. Juli 1930) 568

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 10. September 1930.

W. Meissner, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. X. Elektrischer Widerstand einiger Legierungen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 9. August 1930) 581

H. Margenau, Zur Theorie der Molekularkräfte bei Dipolgasen. (Eingegangen am 9. August 1930) 584

Wladimir Lasareff, Über Stoßverbreiterung in den Rotationsschwingungsspektren von Gasen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1930) . . 598

R. Hilsch und **R. W. Pohl**, Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1930) . . . 606

H. Fesefeldt, Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 25. Juli 1930) 623

L. Landau, Diamagnetismus der Metalle. (Eingegangen am 25. Juli 1930) 629

W. Sternberg, Anwendung der Integralgleichungen auf Beugung und Eigenschwingungen in der elektromagnetischen Lichttheorie. (Eingegangen am 29. Juli 1930) 638

N. H. Frank, Über die metallische Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1930) 650

L. S. Ornstein und **D. Vermeulen**, Intensitätsmessung im Kupferbogen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1930) 657

R. Becker und **M. Kersten**, Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug. (Zweite Mitteilung zur Theorie der Magnetisierungskurve.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1930) 660

Wilhelm Schütz, Intensität und natürliche Breite des blauen Cäsiumdubletts. I. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1930) 682

P. K. Kichlu, Das erste Funkenspektrum des Xenons. (Eingegangen am 24. Juli 1930) 697

B. C. Mukherji, Durch Hochfrequenzentladung erregte Bandenspektren des Stickstoffs. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1930) . . . 698

K. Basu, Anwendung der Methode der unendlichen Determinanten zur Berechnung der Eigenwerte im Falle des Starkeffekts. (Eingegangen am 30. Juni 1930) 708

H. Schmolke, Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen. (Eingegangen am 22. Juli 1930) 714

Seite

G. v. Gleich, Der Hauptbeweis für die allgemeine Relativitätstheorie. (Eingegangen am 25. Juli 1930) 717

Otto Beeck, Bemerkung zu meiner Arbeit: Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen. (Eingegangen am 31. Juli 1930) 727

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 22. September 1930.

Max Born, Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1930) 729

Hans Fesefeldt, Weitere Absorptionsspektra chemisch einfacher Halogenidkristalle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1930) 741

P. Güttinger, Über die Hyperfeinstruktur des Li II-Spektrums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1930) 749

O. Beran und **F. Quittner,** Die Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahren Leitvermögen in Ionenkristallen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1930) 760

B. Trumpy, Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juli 1930) 777

M. J. Druyvesteyn, Der Niedervoltbogen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1930.) 781

Martin Winkler, Über die elektrische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1930) 799

H. Kallmann und **B. Rosen,** Elektronenaustausch langsamer Ionen. II. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Mai 1930) 806

N. S. Akulov, Über die Natur der Remanenz und der Hysteresisverluste. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1930) 817

Lydia Inge und **Alexander Walther,** Elektrische Entladungen in Kristallen. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Technischen Institut zu Leningrad.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1930) 830

W. Fahrenhorst und **E. Schmid,** Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. II. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1930) 845

Witold Jazyna (Jacyno), Die Irreversibilitätsberechnung. III. (Eingegangen am 10. Juli 1930) 856

Berichtigung 859

Autorenregister 860

Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium.

I. Abhängigkeit der Ausbeute und Energie der H-Teilchen von der Primärenergie.

Von **H. Pose** in Halle a. d. S.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1930.)

Der Verfasser konnte bei Zertrümmerungsversuchen an Aluminium nach vorwärts drei Reichweitengruppen der H-Teilchen beobachten. Die vorliegenden Untersuchungen wurden angestellt, um die Primärenergien zu ermitteln, die zur Erzeugung von H-Teilchen dieser einzelnen Reichweitengruppen nötig sind. Es ergab sich, daß zwei von diesen Gruppen nur von einer charakteristischen Primärenergie erzeugt werden, während die dritte Gruppe sowohl von schnellen als auch von langsamen Primärstrahlen herrührt. Auf Grund der Anschauungen der neuen Quantentheorie des Atomkerns läßt sich ein solches Verhalten deuten, und zwar bei den beiden ersten Gruppen als Resonanzeffekt zwischen den de Brogliewellen des α-Teilchens und einer Kerneigenschwingung, bei der dritten Gruppe als einfaches Eindringen eines α-Teilchens in den Atomkern.

Mit der von G. Hoffmann und dem Verfasser* entwickelten Methode zur Messung von einzelnen H-Teilen konnten bei Zertrümmerungsversuchen an Aluminium nach vorwärts mit Polonium als α-Strahler drei energetisch verschiedene Gruppen von H-Teilchen nachgewiesen werden**. Es ist nun von Interesse, den Zusammenhang zwischen Primärenergie und der Zahl und Reichweite von Atomtrümmern zu kennen, und insbesondere die zur Erzeugung der einzelnen Reichweitengruppen notwendigen Primärenergien zu ermitteln, denn auf diese Weise erlangt man Aufschluß über die Energieverhältnisse der im Atomkern gebundenen Protonen. Die neue Quantentheorie des Atomkerns von G. Gamow***, Gurney und Condon**** u. a. liefert quantitative Beziehungen zwischen Primärenergie und Zahl und Energie der Atomtrümmer, weiter läßt sie auch vermuten, daß unter gewissen Bedingungen diskrete Reichweitengruppen von Atomtrümmern auftreten. Durch die genannten Versuche können demnach die theoretischen Ergebnisse geprüft werden.

Außer diesen theoretischen Gründen haben solche Untersuchungen auch ein besonderes experimentelles Interesse. Bei den bisherigen Messungen

---

* G. Hoffmann und H. Pose, ZS. f. Phys. **56**, 405, 1929.

** H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929.

*** G. Gamow, ZS. f. Phys. **52**, 510, 1929; Phys. ZS. **30**, 717, 1929.

**** R. W. Gurney und E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929.

über Zahl und Reichweite von Atomtrümmern haben sich ganz erhebliche Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter herausgestellt. Nun ist es immer schwierig, die Ergebnisse verschiedener Forscher zu vergleichen, denn die Versuchsbedingungen, das sind in erster Linie Primärenergie und Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl, sind in jedem Falle anders.

Bei solchen Vergleichen war man deshalb bisher mehr oder weniger auf *Annahmen* über das Verhalten der Atomtrümmer bei Variation der genannten Bedingungen angewiesen. In der vorliegenden Arbeit sind deshalb systematische Untersuchungen über die Zahl und Reichweite der in Richtung des Primärstrahls ausgesandten Atomtrümmer bei verschiedenen Primärenergien für das Aluminium durchgeführt worden. In einer zweiten Versuchsreihe soll dann die Winkelabhängigkeit näher untersucht werden.

Apparatur. Das Prinzip der elektrometrischen Meßanordnung ist schon früher beschrieben worden*, es sei daher nur die für diesen besonderen Zweck gebaute Ionisationskammer angegeben. Fig. 1 zeigt die neue kegelförmige Ionisationskammer mit dem evakuierbaren Aufsatz für Präparat und Folien. Die untere Fläche des Kegels ist kugelförmig, so daß alle eintretenden Strahlen nahezu denselben Weg von 15 mm in der Kammer zurücklegen. Als Füllgas diente Kohlensäure, die in langsamem Strome durch die seitlichen Ansätze die Kammer dauernd durchspülte. Dicht über der oberen Öffnung der Kammer befindet sich die durch eine dünne Folie verschlossene Öffnung des Aufsatzes, der, wie aus der Figur ersichtlich, auf den Rand der Ionisationskammer gekittet ist. Aufsatz und Präparathalter werden durch die seitlichen Pumpansätze gesondert evakuiert. Präparathalter P und Folienhalter F sitzen verschiebbar auf zwei Messingsäulchen, der erstere ist noch um die Achse A drehbar, was für die Untersuchungen bei Variation des Winkels zwischen Primär- und Sekundärstrahl nötig ist. Der Deckel des Aufsatzes ist mit Picein festgekittet und kann leicht gelöst werden, wenn die Sekundärabsorption durch zwischen Zertrümmerungsfolie F und Kammeröffnung gelegte Glimmerfolien G geändert werden soll. Zur Vermeidung einer Verseuchung des Aufsatzes durch das Polonium ist es nötig, das Präparat gut zu verschließen. Dies geschah mit Goldfolien oder direkt durch die zu zertrümmernde Al-Folie, wenn bei voll ausgenutzter Primärenergie gemessen wurde.

---

* G. Hoffmann und H. Pose, l. c.

Die früher verwendeten Ionisationskammern bestanden aus Hohlkugeln als spannungführende Elektroden. Die Hohlkugelform wurde seinerzeit gewählt, um die Herkunft des restlichen Ionisationseffekts, der durch radioaktive Verseuchung von Kammer und Füllgas bedingt ist, zu untersuchen. Bei einer α-strahlenden Kugelfläche kennt man nämlich die Verteilung der Teilchenzahlen über die Weglängen, und es kann somit ermittelt werden, ob der Verseuchungseffekt vom Material der Kammer oder vom Füllgas herrührt. Im Laufe der Untersuchungen ist es gelungen, diesen Resteffekt so weit herunterzudrücken, daß er nicht stört, es konnte

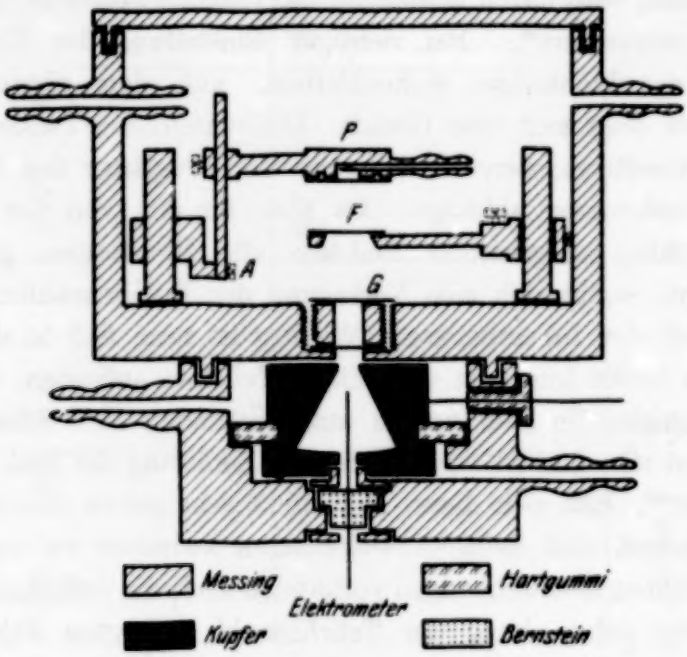


Fig. 1.

also nun von der kugelförmigen Kammer, die ja für unter verschiedenen Winkeln eintretende Strahlen verschieden lange Ionisationswege liefert, abgegangen werden.

Bei der neuen Kammer sind die Ionisationswege für unter verschiedenen Winkeln eintretende Strahlen nahezu gleich. Das Feld zwischen Auffangelektrode und spannungführender Elektrode ist nicht homogen. Da aber die Kammerspannung so hoch gewählt war, daß in allen Fällen über 90% Sättigung vorhanden ist, hat diese Inhomogenität des Feldes keinen wesentlichen Einfluß auf die Abscheidung der Ionen.

Die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers war wie früher auf 3100 Elementarquanten pro Millimeter Ausschlag bei 2 m Skalenabstand eingestellt worden. Ein H-Teilchen erzeugt beim Durchlaufen der Ioni-

sationskammer je nach seiner Geschwindigkeit etwa 8000 bis 20000 Ionen, so daß die Einzeleffekte gut meßbar sind.

Messungen. Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde zunächst der Resteffekt genau ermittelt. Der Resteffekt setzt sich zusammen aus zwei Komponenten, 1. der ionisierenden Wirkung der γ-Strahlung der Umgebung, 2. der ionisierenden Wirkung der α-Strahlen, herrührend aus der nicht zu vermeidenden radioaktiven Verseuchung des Füllgases und des Kammermaterials. Die γ-Strahlung erzeugt eine gleichmäßige Volumenionisation, die eine stetige Aufladung des Elektrometers zur Folge hat. Diese Aufladung wird durch Influenzierung entgegengesetzter, gleich großer Ladungen kompensiert*. Bei richtiger Einstellung der Kompensation würde also der Lichtzeiger stehenbleiben, auf dem photographischen Registrierblatt zeigt sich eine Gerade. Die einzelnen α-Teilchen erzeugen stoßartige Ausschläge, deren Größe von der Weglänge des Teilchens in der Ionisationskammer abhängt. Da nun für ein von der Wand des Ionisationsgefäßes ausgehendes Teilchen alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind, ergibt sich eine Verteilung der Teilchenzahlen über einen weiten Bereich der Ionenmengen. Wichtig ist nun, daß in dem Bereich von 8000 bis 20000 Ionen, in dem die H-Teilchen auftreten, dieser Resteffekt klein gegen die Zahl der zu untersuchenden H-Teilchen und sehr genau bekannt ist. Das ist nun bei dieser Anordnung der Fall. Wie schon früher gezeigt**, läßt sich dieser Resteffekt sehr genau ermitteln und es hat sich ergeben, daß keine Abweichungen zwischen zu verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen vorhanden sind, die außerhalb des durch die statistische Schwankung der Teilchenzahl bedingten Fehlers liegen.

Die Messung der H-Teilchen geschieht nun auf folgende Weise. Die α-Teilchen des Präparates treffen auf die zu zertrümmernde Folie (F in Fig. 1) und die in Richtung der Primärstrahlung ausgesandten H-Teilchen gelangen durch Absorptionsfolien aus Glimmer hindurch in die Ionisationskammer. Registriert man photographisch die Elektrometerbewegung, so erzeugen sowohl H- als auch α-Teilchen stoßartige Ausschläge. Die Größe dieser Ausschläge, die ja proportional der durch die Teilchen erzeugten Ionenmenge ist, muß genau ausgemessen werden. Hierzu diente ein von Ziegert*** beschriebener Apparat. Bei diesem Apparat kommt das Ergebnis der Auswertung dem Beobachter erst nach vollständiger Auswertung eines

* Die Kompensationsanordnung stammt in dieser Ausführung von G. Hoffmann und ist beschrieben Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

** H. Pose, ZS. f. Phys. **60**, 156, 1930.

*** H. Ziegert, ebenda **46**, 677, 1928.

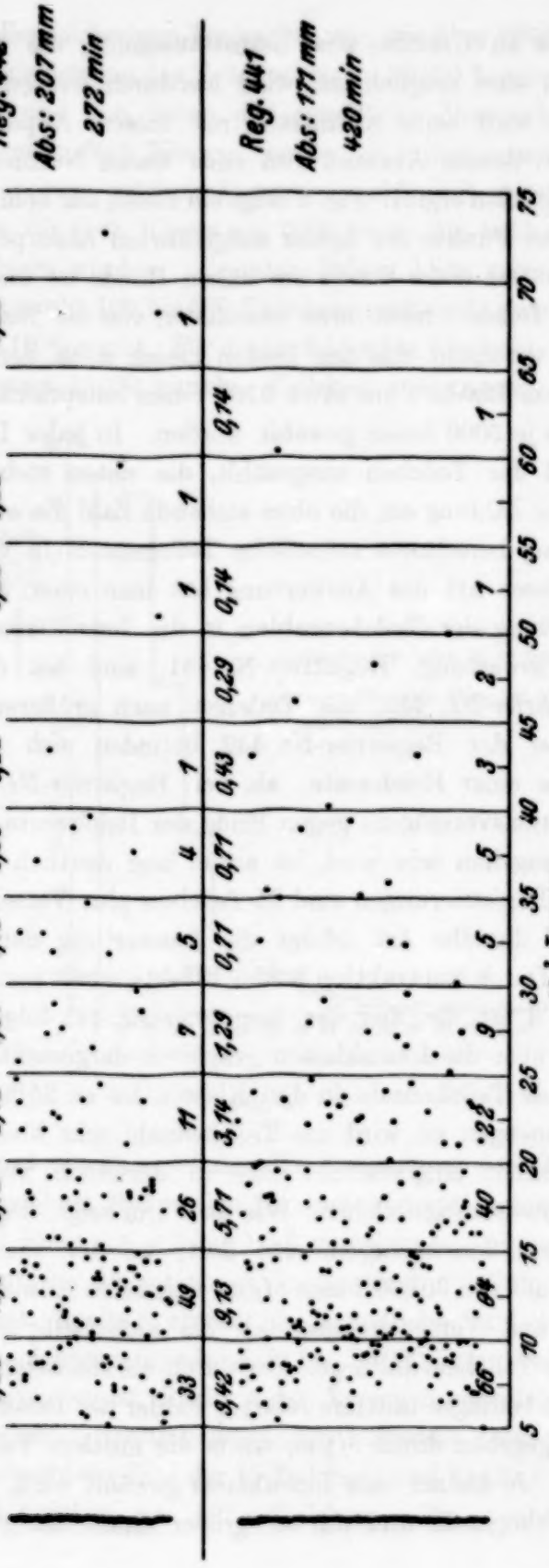


Fig. 2. Al-Folie 19,2 mm. $R_\alpha = 3{,}72$ cm.

Registrierblattes zu Gesicht, eine Selbsttäuschung, die beim Ausmessen mit dem Zirkel eher möglich ist, wird hierdurch weitgehend vermieden. Jedes Teilchen wird beim Ausmessen mit diesem Apparat durch einen Punkt markiert, dessen Abstand von einer festen Nullinie die zehnfache Länge der Stoßgrößen ergibt. Fig. 2 zeigt ein Blatt, auf dem zwei Registrierblätter, also zwei Punkte der später aufgeführten Absorptionskurven ausgemessen sind. Der dicke Strich am linken Rande ist die Nullinie. Man ordnet nun die Teilchen nach ihren Abständen von der Nullinie in Klassen ein, und zwar geschieht das am besten gleich nach den Ionenmengen, wobei auf diesem Blatte 1 cm etwa 3100 Ionen entspricht. In der Figur sind Klassen zu je 5000 Ionen gewählt worden. In jeder Ionenklasse wird die Gesamtzahl der Teilchen ausgezählt, die unten stehende Zahl gibt das Ergebnis der Zählung an, die oben stehende Zahl die aus der Zeitdauer der Registrierung berechnete stündliche Teilchenzahl in der betreffenden Klasse. Bei dieser Art der Auswertung hat man einen guten Überblick über die Verteilung der Teilchenzahlen in die Ionenklassen. Gegenüber der unteren Auswertung, Registrier-Nr. 441, sind bei der oberen Auswertung, Registrier-Nr. 442, die Teilchen nach größeren Ionenmengen verschoben. Bei der Registrier-Nr. 442 betinden sich die H-Teilchen näher am Ende einer Reichweite, als bei Registrier-Nr. 441. Der Anstieg des Ionisationsvermögens gegen Ende der Reichweite, auf den später noch näher einzugehen sein wird, ist schon hier deutlich sichtbar.

Bei diesen Registrierungen sind H-Teilchen plus Verseuchungsteilchen gemessen. Auf dieselbe Art erfolgt die Auswertung der Verseuchungsteilchen allein. Durch Subtraktion beider Effekte erhält man den H-Strahleffekt. In Fig. 3 ist die aus der Registrier-Nr. 441 folgende Verteilung der H-Teilchen über die Ionenklassen graphisch dargestellt. Man erkennt eine überwiegende Teilchenzahl in den Klassen bis zu 25000 Ionen. Nach größeren Ionenmengen zu wird die Teilchenzahl sehr klein. In dieselbe Figur ist gestrichelt eingezeichnet eine in derselben Weise gewonnene Statistik der Verseuchungsteilchen. Wie die Figur zeigt, liegt der H-Strahleffekt bei kleinen Ionenmengen, also dort, wo der Verseuchungseffekt klein ist. Oberhalb von 30000 Ionen ergibt sich keine Abweichung zwischen H-Strahleffekt und Verseuchungseffekt, die außerhalb der statistischen Schwankung der Teilchenzahl liegt. Der durch die statistische Schwankung der Teilchenzahl bedingte mittlere relative Fehler der Besetzungzsahl einer Ionenklasse ist gegeben durch $1/\sqrt{m}$, wo m die mittlere Teilchenzahl einer Ionenklasse ist. Je kleiner eine Ionenklasse gewählt wird, um so geringer wird ihre Besetzungszahl und um so größer damit der Fehler. Da die

H-Teilchen bei allen bisherigen Beobachtungen nie über 30000 Ionen liegen, wurden für die Auswertung die Teilchen bis zu 30000 Ionen zu einer Klasse zusammengefaßt und von ihnen der zugehörige Verseuchungseffekt abgezogen. Die ersten fünf Klassen werden zu einer zusammengefaßt, es ergibt sich damit eine größere Besetzungszahl und somit ein kleinerer Fehler, als wenn für jede Klasse zu 5000 Ionen die beiden Effekte voneinander subtrahiert würden. Um den Fehler klein zu machen, wurden für jeden Kurvenpunkt 100 bis 200 Teilchen registriert, was einen mittleren Fehler kleiner als 10 % ergibt. Für die im folgenden beschriebenen Messungen sind insgesamt etwa 12000 einzelne Teilchen ausgemessen worden.

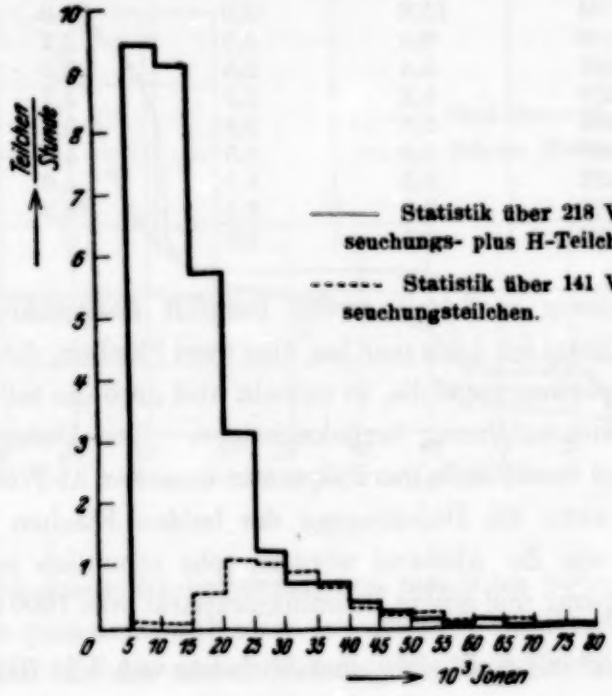


Fig. 3.

Tabelle 1 zeigt ein Beispiel für die Auswertung der Meßblätter. Es sind darin die einzelnen Meßpunkte für eine Absorptionskurve der H-Teilchen aus einer Al-Folie von 4,2 mm L.-Ä verzeichnet. In Spalte 1 steht die laufende Nummer der Registierung, in Spalte 2 die Sekundärabsorption in Millimeter Luft, Spalte 3 enthält die stündliche Zahl der registrierten Teilchen in dem Ionenmengenbereich bis 30000 Ionen, wie sie aus den Meßblättern entnommen ist, Spalte 4 den Verseuchungseffekt in demselben Ionenmengenbereich. Spalte 5 zeigt die Differenz beider Effekte, also die stündlich beobachtete Zahl der H-Teilchen, und Spalte 6 die berechnete Ausbeute an H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen. Die Ausbéuteberechnung

geschah in der üblichen Weise, daß unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Atomtrümmer über alle Winkelbereiche die Ausbeute auf den ganzen Raumwinkel umgerechnet wurde.

Tabelle 1.

Reg.-Nr.	Sek.-Abs. in mm Luft	Stündliche Teilchenzahl in Kl. 1–5	Stündlicher Resteffekt in Kl. 1–5	H-Teilchen pro Stunde	Ausbeute pro 10^8 α-Teilchen
412	167	16,4	2,5	13,9	32
413	182	17,0	2,5	14,5	33,4
414	207	16,8	2,5	14,3	32,9
415	226	16,2	2,5	13,7	31,5
416	264	15,8	2,5	13,3	30,6
417	300	6,2	2,5	3,7	8,5
418	335	6,4	2,5	3,9	9,0
419	373	6,2	2,5	3,7	8,5
420	422	6,3	2,5	3,8	8,7
421	458	6,2	2,5	3,7	8,5
422	482	6,5	2,5	4,0	9,2
423	531	5,8	2,5	3,3	7,6
424	582	2,3	2,5	0	0

Diese Rechnung muß mit großer Sorgfalt ausgeführt werden, was immer etwas mühsam ist, denn man hat über zwei Flächen, die des Präparates und die der Zertrümmerungsfolie, zu mitteln und muß die teilweise Blendenwirkung der Kammeröffnung berücksichtigen. Der Unterschied für die von der Mitte und vom Rande des Präparates bzw. der Al-Folie ausgehenden Strahlen kann, wenn die Durchmesser der beiden Flächen von derselben Größenordnung wie ihr Abstand werden, sehr erheblich sein. Bei dem verwendeten Apparat und einem Poloniumpräparat von 1000 elst. Einh. entsprach ein H-Teilchen pro Stunde einer Ausbeute von $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$.

Es war die Aufgabe der hier beschriebenen Messungen, die Zahl und Reichweite der Atomtrümmer aus Al in Abhängigkeit von der Primärenergie zu untersuchen, und zwar sollte für möglichst enge Intervalle der Primärreichweite der zugehörige Zertrümmerungseffekt ermittelt werden. Um dies zu erreichen, wurden zwei Reihen von Messungen angestellt. Bei der ersten wurde die Primärreichweite durch zwischen Präparat und Versuchsfolie gelegte Goldfolien, deren Luftäquivalent vorher durch Szintillationsbeobachtung genau bestimmt war, verringert. Die α-Teilchen trafen nach Passieren der Goldfolie auf eine Al-Folie von 30 μ Dicke, in der sie vollständig abgebremst wurden. Auf diese Weise erhält man den Integraleffekt, den alle α-Teilchen von 0 cm Reichweite bis zu einer durch die Dicke der Goldfolie bedingten Maximalreichweite liefern. Mit dicken

Folien zu arbeiten, hat nun gewisse Nachteile, denn aus Ausbeutegründen darf der Winkelbereich zwischen Primär- und Sekundärstrahl nicht zu klein gewählt werden, er betrug bei diesen Versuchen etwa 0 bis 58°, dann durchsetzt aber ein Teil der α-Teilchen und H-Teilchen die Folie schief, und sie erleiden folglich verschiedene Absorption, je nach ihrer Richtung. Auf diese Weise muß man dann eine Verwaschung der auftretenden Reichweitengrenzen erhalten. Fig. 4 möge dies Verhalten veranschaulichen. Die gestrichelte Kurve ist die früher gemessene, bei der aus Ausbeutegründen das relativ schwache Poloniumpräparat direkt auf die zu zertrümmernde Al-Folie gelegt wurde. Man hat dann zwischen Primär- und

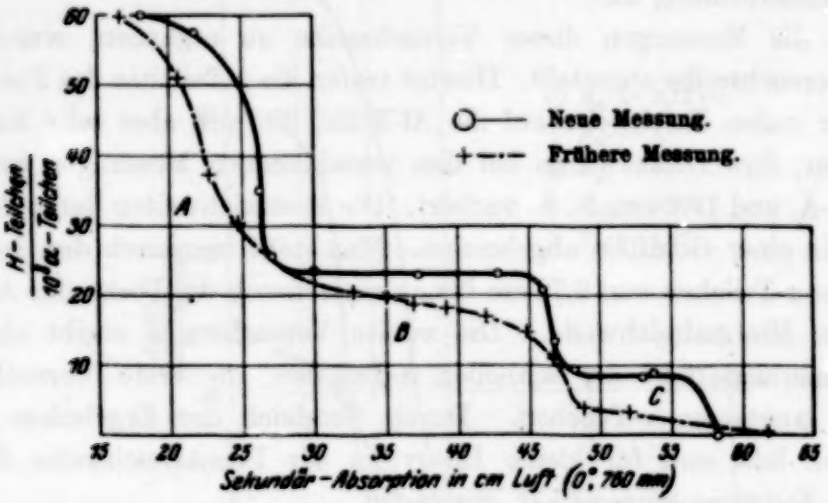


Fig. 4.

Sekundärstrahl einen Winkelbereich von fast 0 bis 90°. Die ausgezogene Kurve ist neu gemessen, und zwar mit einem Winkelbereich von 0 bis 58°. Man sieht, daß bei der neuen Messung die drei Reichweitengruppen *A*, *B* und *C* sehr viel schärfer hervortreten*.

Um zu sauberen Ergebnissen zu gelangen, sind demnach kleine Winkelbereiche nötig. Wie weit man die Winkelbedingungen verschärfen kann, das hängt außer von dem Auflösungsvermögen der Apparatur von der Stärke der zur Verfügung stehenden Präparate ab. Die Größe des Winkelbereichs hängt ab 1. von dem Öffnungswinkel, unter dem die Substanzfläche vom Präparat aus gesehen erscheint, 2. von dem Öffnungswinkel, unter dem die Kammer von der Substanz aus erscheint. Je nach der Art

* Sämtliche Angaben über Reichweiten und Luftäquivalente beziehen sich in dieser Arbeit auf Luft von 0° und 760 mm. Die weiter unten diskutierten Ergebnisse anderer Autoren sind auf diese Temperatur und Druck umgerechnet worden.

der anzustellenden Versuche wird man den einen dieser Winkelbereiche zugunsten des anderen vergrößern oder verkleinern. Bei Verwendung verkürzter Primärreichweiten, wie dies bei den eben beschriebenen Versuchen geschah, wird man den Öffnungswinkel zwischen Präparat und Folie möglichst klein wählen, damit die α-Teilchen die Primärabsorption nicht zu schief durchsetzen, also mit definierter Reichweite auf die Substanzfolie treffen. Man wird hierfür allerdings einen großen Winkel für die H-Teilchen, also eine Verwaschung der Reichweiten in Kauf nehmen müssen. Bei den Versuchen mit verkürzter Primärreichweite betrug der halbe Öffnungswinkel zwischen Präparat und Al-Folie 14°, zwischen Al-Folie und Kammeröffnung 22°.

Um die Messungen dieser Versuchsreihe zu ergänzen, wurde eine zweite Versuchsreihe angestellt. Hierbei trafen die α-Teilchen des Poloniums mit ihrer vollen Reichweite auf die Al-Folie, die nun aber sehr dünn gewählt war, ihre Dicke wurde bei den verschiedenen Messungen zwischen 1 mm L.-Ä. und 19,2 mm L.-Ä. variiert. Die Restreichweiten der α-Teilchen wurden in einer Goldfolie abgebremst. Man mißt hierdurch den Integraleffekt der α-Teilchen von 3,72 cm bis zu einer durch die Dicke der Al-Folie bedingten Minimalreichweite. Die zweite Versuchsreihe ergibt also den Zertrümmerungseffekt der schnellen α-Teilchen, die erste Versuchsreihe den der langsamen α-Teilchen. Durch Vergleich der Ergebnisse beider Meßreihen läßt sich für kleine Intervalle der Primärreichweite der zugehörige Zertrümmerungseffekt ermitteln.

Ergebnisse. I. Versuchsreihe. Fig. 5 zeigt die Absorptionskurven der H-Teilchen, wie sie entsprechend den Bedingungen der ersten Versuchsreihe bei verschiedenen Maximalreichweiten der α-Teilchen gemessen wurden*. Als Ordinaten sind die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen, als Abszissen die Absorption der H-Teilchen in Zentimeter Luft aufgetragen. Man sieht, daß für $R_\alpha = 3$ cm und $R_\alpha = 2{,}6$ cm außer der Gruppe *A* noch die Gruppe *B* auftritt, während bei $R_\alpha = 2{,}23$ cm und $R_\alpha = 1{,}97$ cm die Gruppe *B* nicht mehr nachweisbar ist. Die Reichweite der Gruppe *B* bleibt bei Verringerung der Primärenergie dieselbe, die der Gruppe *A* nimmt mit abnehmender Primärreichweite ab. Hieraus folgt zunächst, daß zur Erzeugung der Gruppe *B* für die α-Teilchen eine Minimalreichweite, die zwischen 2,6 und 2,23 cm liegt, notwendig ist. Was die Zahl der Teilchen betrifft, so folgt, daß sie sich in der Gruppe *B* bei Änderung der Primärenergie nicht wesentlich ändert, innerhalb der Versuchsgenauigkeit bleibt

* In Fig. 5 ist bei der Kurve mit $R_\alpha = 3{,}72$ cm zum besseren Vergleich mit den anderen Kurven die Gruppe *C* abgezogen worden.

die Zahl einigermaßen konstant. In Gruppe *A* hingegen nimmt die Teilchenzahl mit abnehmender Primärreichweite erheblich ab. Die Änderung der H-Teilchen-Reichweiten in Gruppe *A* in Abhängigkeit von der Primärreichweite zeigt die Tabelle 2.

Spalte 1 enthält die Primärreichweite, Spalte 2 die Reichweite der H-Teilchen, Spalte 3 die Änderung der Primärreichweite, bezogen auf $R_\alpha = 3{,}72$ cm, Spalte 4 die Änderung der Reichweite der H-Teilchen, bezogen auf $R_H = 30$ cm und Spalte 5 das Verhältnis der Reichweiten-

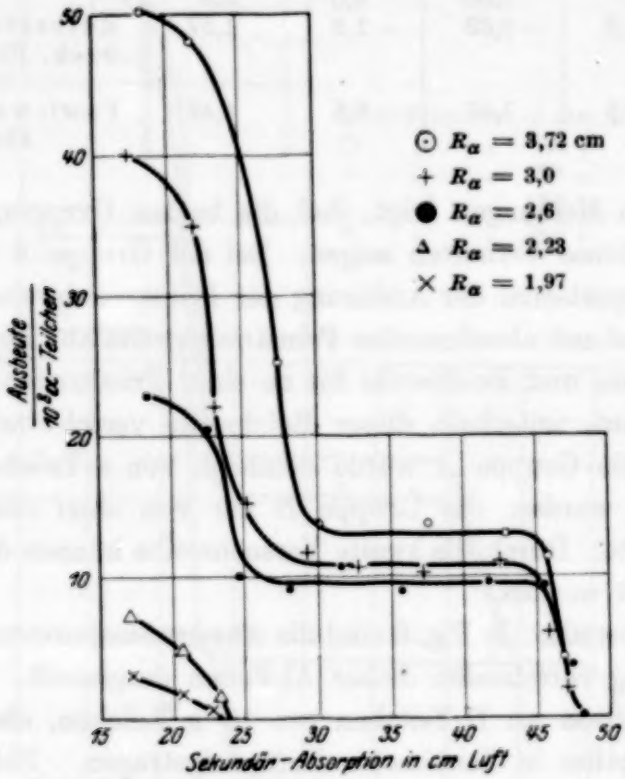


Fig. 5.

änderungen. Wie man sieht, zeigt dies Verhältnis keine stetige Änderung. Da eine kleine Ungenauigkeit in der Messung der H-Strahlreichweiten schon einen erheblichen Fehler in dem Verhältnis der Reichweitenänderungen hervorruft, kann man wohl auf Grund der Werte in Tabelle 1 annehmen, daß zwischen den Reichweitenänderungen Proportionalität besteht. Auch der von Pawlowski gefundene Wert ordnet sich hier ganz gut ein, der Wert von Rutherford und Chadwick fällt etwas heraus, aber diese Abweichung würde sich schon durch einen Fehler von 5 % in der Reichweitenmessung der H-Teilchen erklären lassen.

Tabelle 2.

R_α	R_H	$\frac{\Delta R_\alpha}{R_{3,72} - R_\alpha}$	$\frac{\Delta R_H}{R_{30} - R_H}$	$\frac{\Delta R_H}{\Delta R_\alpha}$	Beobachter
3,72	30	—	—	—	Pose
3,12	27,5	0,60	2,5	4,17	
3,0	27	0,72	3,0	4,17	
2,93	26,5	0,79	3,5	4,43	
2,6	25	1,12	5,0	4,46	
2,5	24,5	1,22	5,5	4,51	
2,28	23,5	1,49	6,5	4,36	
1,97	23	1,75	7,0	4,0	
1,67	22	2,05	8,0	3,9	
4,55	31,3	− 0,83	− 1,3	1,57	Rutherford und Chadwick, Phil. Mag. 42, 809, 1921
2,25	23,5	1,47	6,5	4,42	Pawlowski, C. R. 188, 1248, 1929

Aus diesen Messungen folgt, daß die beiden Gruppen *A* und *B* ein völlig verschiedenes Verhalten zeigen. Bei der Gruppe *A* ändert sich die Reichweite proportional der Änderung der Primärreichweite und auch die Ausbeute nimmt mit abnehmender Primärreichweite ab. Bei der Gruppe *B* bleiben Ausbeute und Reichweite bis zu einer Primärreichweite von etwa 2,42 cm konstant, unterhalb dieser Reichweite verschwindet die Gruppe vollständig. Die Gruppe *A* würde demnach von α-Teilchen aller Reichweiten erzeugt werden, die Gruppe *B* nur von einer charakteristischen Primärreichweite. Durch die zweite Versuchsreihe können diese Ergebnisse weiter gesichert werden.

II. Versuchsreihe. In Fig. 6 sind die Absorptionskurven der H-Teilchen bei Verwendung verschieden dicker Al-Folien dargestellt. Als Ordinaten sind die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen, als Abszissen die Sekundärabsorption in Zentimeter Luft aufgetragen. Bei der dünnsten Folie von 1 mm L.-Ä. sind α-Teilchen von 3,72 bis 3,57 cm Reichweite wirksam. Die wirksame Dicke der Al-Folie erhöht sich durch die schief auftreffenden α-Teilchen auf 1,5 mm für die unter kleinen Winkeln auf die Folie fallenden α-Strahlen. Eine geringe Zahl von α-Teilchen, herrührend von dem seitlichsten Rand des Präparates, hat einen noch etwas längeren Weg in der Folie zurückzulegen, doch ist ihre Zahl zu gering, um einen merkbaren Einfluß zu haben. Die mit der dünnsten Folie gemessene Absorptionskurve zeigt eine gut definierte Zahl von H-Teilchen mit einer Reichweite von 30 cm. Weiter reichende H-Teilchen sind nicht zu beobachten. Geht man zu der Folie mit 4,2 mm L.-Ä. über, dann resultiert der Zertrümmerungseffekt der α-Teilchen von 3,72 bis 3,1 cm

Reichweite. Die Teilchenzahl in der Gruppe *A* ist größer geworden, und nun tritt noch die Gruppe *C* mit 58 cm Reichweite hinzu. Durch Verwendung der Folie mit 8,4 mm L.-Ä. erweitert man das Intervall der Primärreichweite nach langsamen Teilchen bis zu einer Minimalreichweite von 2,46 cm. In Gruppe *A* ist die Teilchenzahl größer geworden, Gruppe *C* ist ebenso stark besetzt. Langsamere α-Teilchen sind also nicht in der Lage, H-Teilchen der Gruppe *C* zu erzeugen, denn sonst müßte sich nun

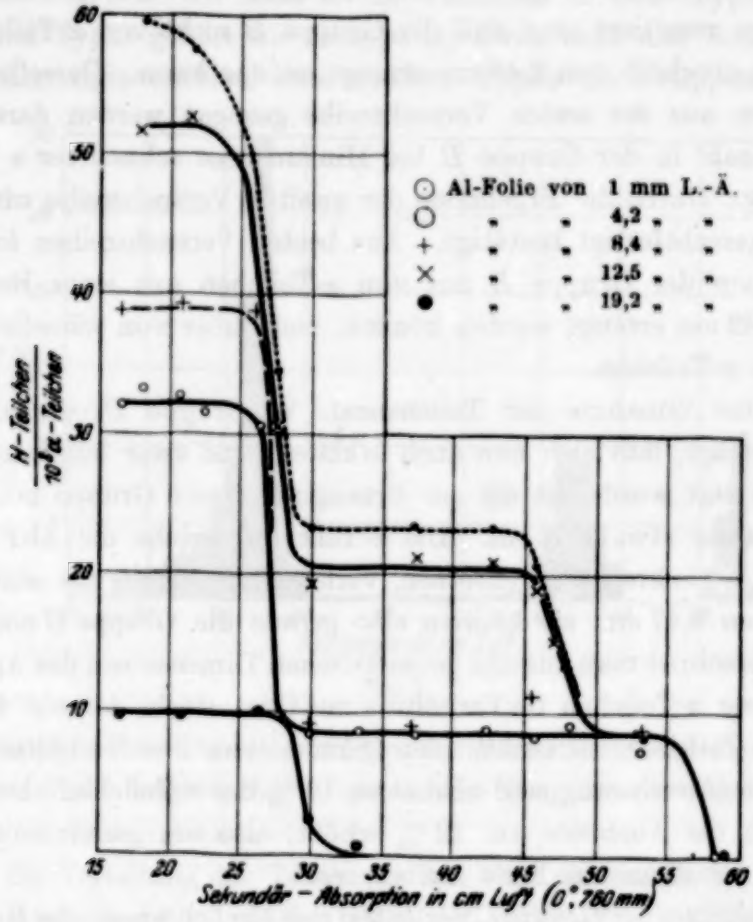


Fig. 6.

die Besetzungszahl vergrößert haben. Wird die Dicke der Al-Folie weiter erhöht, so tritt zu den Gruppen *A* und *C* noch die Gruppe *B* hinzu, die Teilchenzahl in der Gruppe *A* hat sich weiter vergrößert. Bei der Al-Folie von 12,5 mm L.-Ä. ist das Intervall 3,72 bis 1,84 cm der Primärreichweite wirksam. Nimmt man durch Verwendung einer Al-Folie von 19,2 mm L.-Ä. noch langsamere α-Teilchen hinzu, so ändert sich nur noch wenig im Verlauf der Absorptionskurve. Die Teilchenzahl in der Gruppe *A* nimmt weiter etwas zu, in der Gruppe *B* ebenfalls, in der Gruppe *C* bleibt sie gleich.

Wirksam für den Zertrümmerungseffekt ist nun das Primärreichweitenintervall von 3,72 bis 0,84 cm. Betrachten wir zunächst die Gruppe *B*, die in der ersten Meßreihe besonders untersucht wurde. Aus der ersten Meßreihe folgte, daß zur Erzeugung von H-Teilchen dieser Gruppe eine minimale Primärreichweite nötig ist, die zwischen 2,23 und 2,6 cm liegt. Die zweite Versuchsreihe zeigte, daß die Gruppe *B* erst dann auftritt, wenn α-Teilchen mit einer Reichweite unterhalb von 2,46 cm auftreten, das war erst bei einer Al-Folie von 12,5 mm L.-Ä. der Fall. Aus der zweiten Versuchsreihe resultiert also, daß die Gruppe *B* nicht von α-Teilchen mit Reichweiten oberhalb von 2,46 cm erzeugt werden kann. Derselbe Schluß konnte schon aus der ersten Versuchsreihe gezogen werden daraus, daß die Teilchenzahl in der Gruppe *B* bei Hinzunahme schnellerer α-Teilchen nicht anstieg. Durch die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe wird dieser Schluß als gerechtfertigt bestätigt. Aus beiden Versuchsreihen folgt, daß die H-Teilchen der Gruppe *B* nur von α-Teilchen mit einer Reichweite von etwa 2,42 cm erzeugt werden können, nicht aber von schnelleren oder langsameren α-Teilchen.

Die kleine Zunahme der Teilchenzahl in Gruppe *B*, die allerdings nur 10 % beträgt, läßt sich nun auch erklären, und zwar folgendermaßen. Wie eben gezeigt wurde, ist die zur Erzeugung dieser Gruppe notwendige Primärreichweite etwa 2,42 cm. Die α-Teilchen, welche die Al-Folie von 12.5 mm L.-Ä. senkrecht durchsetzen, verlassen die Folie mit einer Restreichweite von 2,47 cm, sie können also gerade die Gruppe *B* noch nicht erzeugen Berechnet man aus den geometrischen Dimensionen des Apparates die Zahl dieser α-Teilchen im Verhältnis zur Gesamtzahl der auf die Folie treffenden α-Teilchen, so erhält man gerade etwa das Verhältnis 1 : 10, bei der Ausbeuterechnung sind also etwa 10 % der α-Teilchen abzuziehen, wodurch sich die Ausbeute um 10 % erhöht, also um gerade so viel, wie sie sich bei der dünneren Folie kleiner ergab.

Die H-Teilchen der Gruppe *C* verhalten sich ähnlich wie die der Gruppe *B*. Da ihre Zahl mit Hinzunahme langsamerer α-Teilchen nicht ansteigt, und da die schnellsten verwendeten α-Teilchen von 3,72 bis 3,57 cm Reichweite auch nicht H-Teilchen dieser Gruppe erzeugen können, so folgt aus der zweiten Versuchsreihe, daß diese Gruppe nur von α-Teilchen mit einer Reichweite zwischen 3,57 und 3,1 cm erzeugt werden kann, nicht aber von schnelleren oder langsameren α-Teilchen. Die beiden Gruppen *B* und *C* zeigen also dasselbe Verhalten.

Anders verhält sich die Gruppe *A*. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zeigten schon, daß mit wachsender Primärreichweite sowohl die Zahl

der H-Teilchen als auch ihre Reichweite zunimmt Durch die zweite Versuchsreihe wird dies Verhalten bestätigt. Betrachtet man in Fig 6 den Verlauf der Gruppe *A*, so sieht man, daß mit wachsender Foliendicke, also breiter werdendem Intervall der Primärreichweiten, die Teilchenzahl zunimmt und die Reichweite immer verwaschener wird, ganz wie es zu vermuten ist.

Es treten also bei der Zertrümmerung von Al drei Reichweitengruppen von H-Teilchen auf, die nach ihrem Verhalten in zwei Typen zerfallen. Zum ersten Typus gehört die Gruppe *A*, deren Zahl und Reichweite mit der Primärenergie variiert, zum zweiten Typus die Gruppen *B* und *C*,

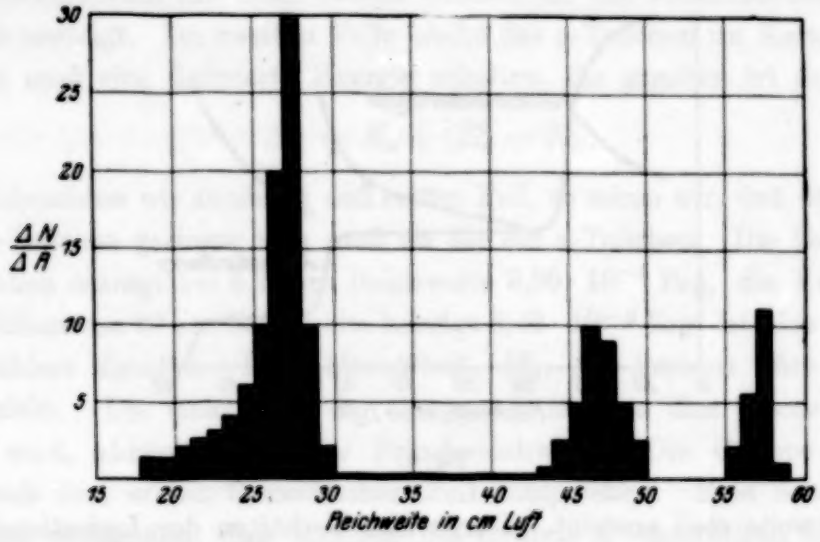


Fig. 7.

die nur von einer charakteristischen Primärreichweite erzeugt werden können, und deren Zahl folglich bei Hinzunahme langsamerer oder schnellerer α-Teilchen konstant bleibt.

Um die Verteilung der Teilchenzahlen über die einzelnen Reichweitengruppen etwas mehr zu verdeutlichen, ist in Fig. 7 die Differentialkurve gezeichnet für die Messung mit der Al-Folie von 19,2 mm L.-Ä. (Fig. 6). Als Ordinate ist die Änderung der H-Teilchen pro 1 cm Reichweite, als Abszisse die Absorption in Zentimeter Luft aufgetragen. Entsprechend dem zunächst langsamen, dann stärker werdenden Abfall der Absorptionskurve zeigt die Verteilungskurve einen zunächst flachen, dann sehr steilen Anstieg, bei Reichweiten über 28 cm fällt sie dann sehr steil ab und erreicht bei Reichweiten oberhalb von 30 cm den Wert Null. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich für die Gruppen *B* und *C*. Für Gruppe *B* folgt hieraus eine Reichweite von 47 cm, für Gruppe *C* eine Reichweite von 57,5 cm.

Die bisher aufgeführten Ergebnisse waren erhalten durch eine Zählung der H-Teilchen in verschiedenen Punkten ihrer Reichweiten. Da man bei dieser Methode die H-Teilchen durch die von ihnen erzeugten Ionenmengen mißt, ist es weiter möglich, für jeden Kurvenpunkt das mittlere Ionisationsvermögen der H-Teilchen zu bestimmen. Wie schon früher gezeigt*, nimmt das Ionisationsvermögen der H-Teilchen gegen Ende der Reichweite zu, wie es ja auch bei den α-Teilchen der Fall ist. In Fig. 8 ist für die Messung mit der Al-Folie von 19,2 mm L.-Ä. der Verlauf des Ionisationsvermögens gezeichnet. Man sieht, wie das Ionisationsvermögen für die H-Teilchen aller drei Reichweitengruppen gegen Ende

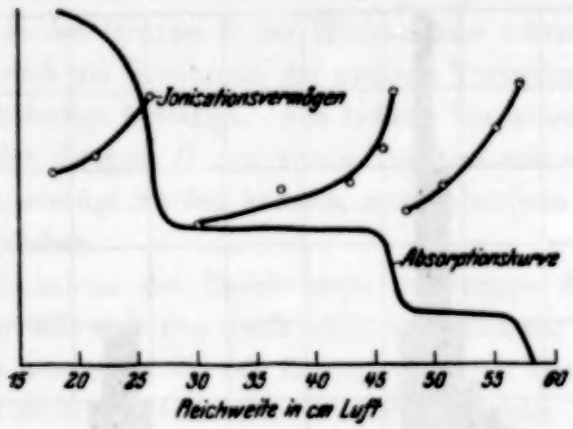


Fig. 8.

der Reichweite steil ansteigt. Durch dies Verhalten der Ionisationskurve wird die Existenz der drei Reichweitengruppen sichergestellt.

Deutung der Ergebnisse. Die neue Quantentheorie des Atomkerns von Gamow**, Gurney und Condon*** u. a. hat einen wesentlichen Fortschritt in der Erfassung des Vorganges der Atomzertrümmerung geliefert. Nach Ausführungen von Gamow**** hat man sich den Mechanismus der Atomzertrümmerung folgendermaßen vorzustellen. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein α-Teilchen über eine Potentialschwelle in das Innere des Kerns eindringt, auch dann, wenn seine Energie kleiner ist als die der Potentialschwelle entsprechende. Das in den Kern eindringende α-Teilchen kann dann ein Proton aus dem Kern herauswerfen. Für das α-Teilchen gibt es zwei Möglichkeiten, 1. es gibt nur einen Teil

* H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929.
** G. Gamow, l. c.
*** W. Gurney und E. U. Condon, l. c.
**** Herrn Gamow möchte ich auch an dieser Stelle für ausführliche briefliche Diskussion über diesen Gegenstand danken.

seiner Energie an das Proton ab, und seine restliche Energie bleibt positiv. In diesem Falle würde das α-Teilchen gemeinsam mit dem Proton den Atomkern verlassen. Im zweiten Falle hat das α-Teilchen so viel Energie an das H-Teilchen abgegeben, daß seine restliche Energie negativ ist. Dann muß das α-Teilchen in einem stabilen Zustand im Kern bleiben. Bezeichnet man die Energie des α-Teilchens mit E_α, die des herausgeschleuderten H-Teilchens mit E_H und mit E_α^0 und E_H^0 die Energien der stabilen Niveaus im Kern für das α- und das H-Teilchen, so folgt, daß im ersten Falle die Energie des herausgeworfenen H-Teilchens alle Werte zwischen Null und $E_\alpha - E_H^0$ annehmen kann. Man erhielte in diesem Falle ein kontinuierliches Protonenspektrum mit einer oberen Grenze, die mit zunehmender Primärenergie ansteigt. Im zweiten Falle bleibt das α-Teilchen im Kern und das Proton muß eine definierte Energie erhalten, die gegeben ist durch

$$E_H = E_\alpha + (E_\alpha^0 - E_H^0).$$

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, so sehen wir, daß die Energie der H-Teilchen geringer sein muß als die der α-Teilchen. Die Energie der α-Teilchen beträgt bei 3,72 cm Reichweite $8{,}36 \cdot 10^{-6}$ Erg, die Energie der H-Teilchen von 30 cm Reichweite beträgt $8{,}42 \cdot 10^{-6}$ Erg, ist also innerhalb des Fehlers dieselbe. Die Ablösearbeit, E_H^0, des Protons wäre demnach sehr klein. Die Reichweite der Gruppe *A* ist, wie dies theoretisch verlangt wird, abhängig von der Primärreichweite. Die Gruppe *A* würde demnach dem ersten theoretischen Fall entsprechen. Eine Schwierigkeit ist noch vorhanden, daß nämlich die Gruppe *A* theoretisch eine kontinuierliche Reichweitenverteilung haben müßte, während das Experiment bei dünnen Folien eine definierte Reichweite zeigt. Es ist jedoch möglich, daß für die Reichweitenverteilung das Maximum sehr nahe dem Ende der Reichweite liegt, wie das G. Beck* ausgeführt hat.

Für die Gruppen *B* und *C* treffen diese theoretischen Anschauungen nicht zu, denn diese Gruppen zeigen keine der zu erwartenden Abhängigkeiten bezüglich ihrer Zahl und Reichweite von der Primärreichweite. Nach quantenmechanischen Überlegungen von Gurney und Condon**, Gamow*** und Fowler und Wilson**** ist ein Resonanzeffekt zu erwarten, wenn die Energie der α-Teilchen übereinstimmt mit einer Kerneigenschwingung.

---

* G. Beck, ZS. f. Phys. **64**, 22, 1930.

** W. Gurney und E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928.

*** G. Gamow, Phys. ZS. **30**, 717, 1929.

**** R. H. Fowler und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 493, 1929.

In diesem Falle dürften nur bei einer charakteristischen Primärreichweite H-Teilchen einer Reichweitengruppe auftreten, wie dies das Experiment im Falle der Gruppe *B* und *C* tatsächlich zeigt. Zwischen den Primär- und Sekundärreichweiten der beiden Gruppen besteht Proportionalität, wenigstens innerhalb der Meßgenauigkeit. Es ist $\frac{\text{Gruppe } B}{\text{Gruppe } C} = \frac{47\text{ cm}}{57{,}5\text{ cm}} = 0{,}82$ und die Primärreichweiten verhalten sich wie $\frac{2{,}42\text{ cm}}{3{,}33\text{ cm}} = 0{,}73$, also eine Übereinstimmung auf etwa 12%. Es scheint demnach, daß bei den Gruppen *B* und *C* ein solcher Resonanzeffekt vorliegt.

Diskussion der Ergebnisse. Für den Vergleich der Ergebnisse verschiedener Beobachter ist es, wie schon eingangs erwähnt, von Wichtigkeit, die Abhängigkeit der Reichweite und Zahl von Atomtrümmern von der Primärenergie zu kennen. Für Al sind solche Messungen hier beschrieben worden. Als wichtigstes experimentelles Ergebnis folgt aus diesen Messungen, daß die bisherige Annahme, daß nämlich mit zunehmender Primärenergie die Reichweite und auch die Ausbeute an Atomtrümmern zunimmt, nicht zulässig ist. Vielmehr folgt aus den Messungen mit dünnen Folien, daß mitunter gerade das Gegenteil der Fall sein kann. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse lassen sich nun die verschiedenen bei der Zertrümmerung von Al gefundenen Resultate besser vergleichen.

Die relativ gute Übereinstimmung unserer Messungen mit denen von E. Schmidt ist schon früher erwähnt worden*. Das Auflösungsvermögen seiner Anordnung war jedoch nicht so groß, daß er die einzelnen Reichweitengruppen auflösen konnte, obwohl, wie mir Herr Schmidt mitteilte, bereits damals Andeutungen der Gruppe *B* vorhanden waren. Rutherford und Chadwick** untersuchten die Atomtrümmer aus Al ebenfalls nach der Szintillationsmethode, und zwar mit einer Al-Folie von 3,32 cm L.-Ä. bei Primärreichweiten von 4,55, 5,68 und 8,15 cm. Bei den höheren Primärreichweiten wurden große Reichweiten für die H-Teilchen gefunden. Bei 4,55 cm Primärreichweite fanden sie nur eine geringe Zahl von H-Teilchen mit einer Maximalreichweite von 31,3 cm. Wie schon aus der Tabelle 2 ersichtlich war, stimmt die Reichweite dieser Gruppe qualitativ mit der von uns gefundenen Gruppe *A* überein. Man muß also schließen, daß Rutherford und Chadwick damals (1921) die Gruppen *B* und *C* nicht auflösen konnten, obwohl sie bei ihren Versuchsbedingungen hätten auf-

* H. Pose, Die Naturwissensch. **17**, 624, 1929.
** E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921.

treten müssen. Bei noch weiterer Erhöhung der Primärreichweite treten, wie aus den Ergebnissen von Rutherford und Chadwick folgt, dann noch weiter reichende Gruppen von H-Teilchen auf, die mit einer empfindlicheren Meßanordnung wahrscheinlich auch noch aufzulösen sein werden.

Auch die Ergebnisse von Pawlowski* würden sich den unseren ganz gut anpassen. Pawlowski beobachtet mit α-Strahlen des Poloniums bei Verwendung einer Al-Folie von 4,23 cm L.-Ä. eine maximale Reichweite der H-Teilchen von etwa 46 cm. Dort liegt aber gerade das Reichweitenende der Gruppe *B*, Pawlowski hat mit seiner Anordnung demnach

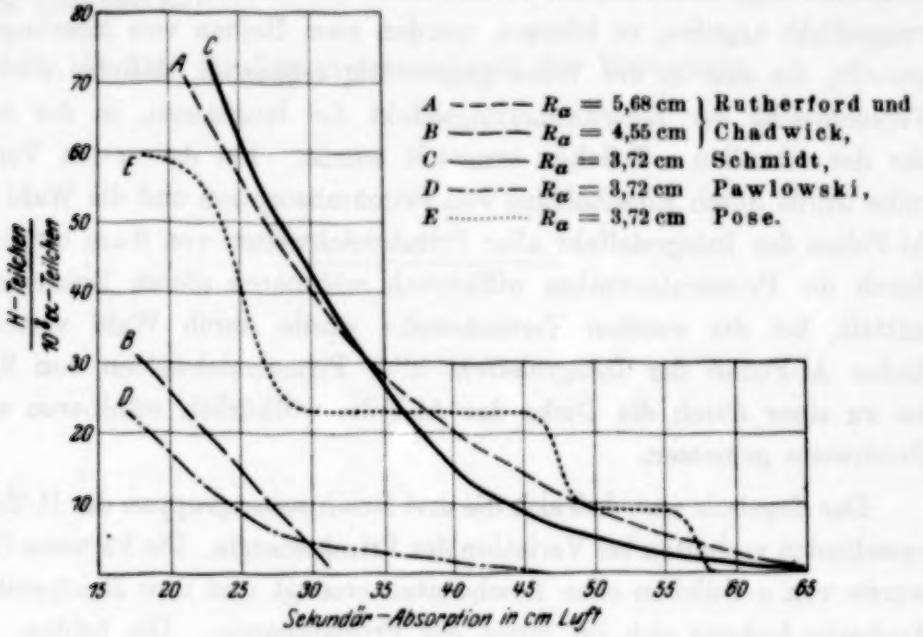

A ---- R_a = 5,68 cm } Rutherford und
B ---- R_a = 4,55 cm } Chadwick,
C —— R_a = 3,72 cm Schmidt,
D -·-·- R_a = 3,72 cm Pawlowski,
E ····· R_a = 3,72 cm Pose.
H-Teilchen / 10⁵ α-Teilchen
Sekundär-Absorption in cm Luft

Fig. 9.

gerade noch diese Gruppe gefunden. Bei der Dicke der verwandten Al-Folie (4,26 cm) muß eine Verwaschung eintreten, so daß sich diese Gruppe von der Gruppe *A* nicht mehr scharf abhebt. Bei der Anordnung von Bothe und Fränz** reichte das Auflösungsvermögen bei weitem nicht aus, um irgendwelche Aussagen über die Reichweite der H-Teilchen zu ermöglichen. In Fig. 9 sind die von den genannten Beobachtern gewonnenen Absorptionskurven dargestellt. Man erkennt eine ganz gute Übereinstimmung der Reichweiten, in den Ausbeuten ergeben sich aber noch Abweichungen, deren Ursachen sich vielleicht bei der Untersuchung der Winkelabhängigkeit

* C. Pawlowski, C. R. **188**, 1248, 1929.
** W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.

klären lassen, denn, wie schon aus Fig. 2 ersichtlich, sind scharfe Winkelbedingungen für das Auftreten definierter Reichweitengruppen anscheinend sehr wesentlich.

Zusammenfassung. Für die Atomtrümmer aus Aluminium konnte der Verfasser schon früher drei Reichweitengruppen feststellen. Durch Verschärfung der Winkelbedingungen für Primär- und Sekundärstrahl gelang es, die Reichweiten dieser drei Gruppen wesentlich sicherer zu ermitteln. Es wurde nun die Abhängigkeit der Ausbeute an Atomtrümmern aus Al und ihrer Reichweiten von der Primärenergie näher untersucht. Um für möglichst enge Intervalle der Primärreichweite den zugehörigen Zertrümmerungseffekt angeben zu können, wurden zwei Reihen von Messungen angestellt, die sich in der Weise gegenseitig ergänzten, daß bei der ersten Versuchsreihe der Zertrümmerungseffekt der langsamen, in der zweiten der der schnellen α-Teilchen ermittelt wurde. Bei der ersten Versuchsreihe wurde durch Einschaltung von Primärabsorption und die Wahl dicker Al-Folien der Integraleffekt aller Primärreichweiten von 0 cm bis zu einer durch die Primärabsorption willkürlich wählbaren *oberen* Reichweite ermittelt, bei der zweiten Versuchsreihe wurde durch Wahl verschieden dicker Al-Folien der Integraleffekt aller Primärreichweiten von 3,72 cm bis zu einer durch die Dicke der Al-Folie willkürlich wählbaren *unteren* Reichweite gemessen.

Das Ergebnis war, daß sich die drei Reichweitengruppen der H-Teilchen verschieden verhalten bei Variation der Primärenergie. Die kürzeste Gruppe wurde von α-Teilchen aller Reichweiten erzeugt und ihre Reichweite und Ausbeute änderte sich im Sinne der Primärenergie. Die beiden weiter reichenden Gruppen wurden jede nur von einer bestimmten Primärreichweite erzeugt, bei größeren oder kleineren Reichweiten traten diese Gruppen nicht auf. Quantentheoretisch läßt sich das Verhalten der ersten Gruppe als normales Eindringen eines α-Teilchens in den Atomkern unter Befreiung eines Protons erklären, das der zweiten Gruppe als Resonanzeffekt zwischen den de Broglieschen Wellen des α-Teilchens und einer Kerneigenschwingung.

Als wichtiges experimentelles Ergebnis resultiert, daß die bisher gemachte Annahme, daß sowohl Zahl als auch Reichweite der Atomtrümmer mit wachsender Primärenergie zunehmen, nicht richtig ist. Auf Grund dieser Feststellung lassen sich die von verschiedenen Forschern bei Zertrümmerungsversuchen nach vorwärts gefundenen H-Strahlreichweiten wenigstens beim hier untersuchten Al etwas besser zur Deckung bringen.

Herrn Prof. G. Hoffmann spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und für zahlreiche Anregungen, die er mir bei ihrer Durchführung dauernd zuteil werden ließ. Herrn Prof. A. Smekal danke ich für zahlreiche Ratschläge. Für die freundliche Überlassung der sehr reinen Poloniumpräparate danke ich Herrn Professor St. Meyer und den Damen und Herren des Wiener Radiuminstituts und II. Physikalischen Instituts ganz besonders.

Diese Untersuchungen wurden durchgeführt mit Mitteln, die seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt wurden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Zur Theorie der Atomzertrümmerung.

Von **Guido Beck** in Leipzig.

(Eingegangen am 4. Juli 1930.)

Es werden zwei Arten von Quantenprozessen untersucht, welche nach den experimentellen Resultaten von Pose für die Atomzertrümmerung maßgebend sind.

§ 1. *Einleitung.* Nach den experimentellen Ergebnissen von Pose* über die Zertrümmerung von Aluminiumkernen durch langsame α-Strahlen müssen wir für diesen Vorgang zwei verschiedene Quantenprozesse verantwortlich machen. Der erste Prozeß besteht darin, daß bei einer bestimmten Energie der einfallenden α-Strahlen diese mit einem virtuellen Quantenzustand des Kerns in Resonanz treten. Dieser Vorgang wurde bereits von mehreren Autoren betrachtet und kürzlich vom Verfasser im Zusammenhang mit der anomalen α-Strahlstreuung untersucht**. Im Falle der Resonanz ist die Amplitude der ψ-Funktion des α-Teilchens im Innern der Gamowschen Kernpotentialmulde beträchtlich und es ist daher verständlich, daß in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Prozeß (Augerprozeß), bei welchem das α-Teilchen in einen Zustand tieferer Energie (vermutlich in den Grundzustand des Kerns) übergeht und dafür ein H-Teilchen emittiert wird, ein Maximum erreicht, welches um so schärfer ist, je schärfer der virtuelle Quantenzustand des α-Teilchens ist. Es ist ohne weiteres klar, daß die Reichweite der so emittierten H-Strahlen bis auf die Schärfe des virtuellen Zustands scharf definiert ist. Pose hat bei seinen Versuchen zwei derartige H-Strahlgruppen nachweisen können.

Stimmt die Energie der zertrümmernden α-Strahlen hingegen nicht mit der Energie eines virtuellen Zustands überein, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein α-Teilchen im Kern zu finden, außerordentlich klein und damit auch die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Prozesses der eben beschriebenen Art. Hingegen sind in diesem Falle noch Übergänge möglich, bei denen das α-Teilchen aus seinem ursprünglichen Zustand in einen anderen Zustand des kontinuierlichen Spektrums springt und die dabei frei werdende Energiedifferenz an ein H-Teilchen abgibt. Dieser Prozeß ist im Prinzip natürlich mit dem oben betrachteten identisch, unterscheidet sich jedoch,

---

* H. Pose, Die Naturwissensch. **18**, 666, 1930; vgl. auch die vorstehende Arbeit.

** G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930.

wie man aus der Gestalt der dabei zu betrachtenden Eigenfunktionen ohne weiteres einsieht, dadurch, daß er sich nicht im Innern des Kerns, sondern soweit das α-Teilchen in Betracht kommt, an der Außenseite des Gamowberges abspielt. Die auf diese Weise emittierten H-Strahlen müssen offenbar eine wesentlich kleinere Reichweite haben als die durch einen Resonanzprozeß ausgelösten, ferner ist ihre Reichweite kontinuierlich über einen gewissen Bereich verteilt, der selber noch von der ursprünglichen Energie der zertrümmernden α-Strahlen abhängt. Auch eine derartige Gruppe von H-Strahlen konnte von Pose nachgewiesen werden.

Um die Verhältnisse genauer zu übersehen, repräsentieren wir den Kern durch ein kugelsymmetrisches Gamowsches Modell und sehen in erster Näherung das einfallende α-Teilchen und das H-Teilchen im Kern als voneinander unabhängig an. Die Eigenfunktion des H-Teilchens im Anfangs- bzw. Endzustand bei unserem Prozeß sei:

$$\left.\begin{aligned} H_1(\varrho,\Theta,\Phi) &= X_L^E(\varrho)\cdot P_L^M(\cos\Theta)\cdot e^{iM\Phi},\\ H_2(\varrho,\Theta,\Phi) &= X_{L'}^{E'}(\varrho)\cdot P_{L'}^{M'}(\cos\Theta)\cdot e^{iM'\Phi}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die entsprechenden Funktionen für das α-Teilchen seien

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1(r,\vartheta,\varphi) &= \sum_l c_l \chi_l^{\varepsilon}(r)\cdot P_l(\cos\vartheta),\\ \alpha_2(r,\vartheta,\varphi) &= \chi_{l'}^{\varepsilon'}(r)\cdot P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta)\cdot e^{im'\varphi}, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$X(\varrho)$ und $X(r)$ sind dabei die stationären radialen Lösungen der Schrödingergleichung im Potentialfeld des Kerns für H- bzw. α-Teilchen. Die Koeffizienten c_l in (2) sind so gewählt, daß die Summe im Unendlichen eine einfallende ebene Welle und die weggehende Streuwelle repräsentiert.

Die Wechselwirkungsenergie $V(\mathfrak{r}-\varrho)$ zwischen den beiden reagierenden Teilchen hat nun zur Folge, daß Übergänge stattfinden. Die dadurch bewirkte Störung der ursprünglichen Eigenfunktion hat die Gestalt*

$$2\pi i \sum_k V_{1k}\alpha_k H_k.$$

Die Summation über k ist dabei über sämtliche möglichen Übergänge zu erstrecken, für welche der Energiesatz

$$E+\varepsilon = E'+\varepsilon'$$

erfüllt ist. Das Matrixelement, welches für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen (1) und (2) maßgebend ist, wird gegeben durch

$$V_{12} = \int V H_1 H_2 \alpha_1 \alpha_2 d\tau, \quad (3)$$

* Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 524, 1927.

wobei das Integral über den sechsdimensionalen Konfigurationsraum zu erstrecken ist. Wir haben nun den Ausdruck (3) für die beiden zu diskutierenden Fälle zu untersuchen.

§ 2. *Drehimpulssatz und Richtungsverteilung im Falle der Resonanz.* Wir nehmen nun an, daß die einfallende Welle in Resonanz mit einem virtuellen Zustand des α-Teilchens im Kern stehe, d. h. daß die Amplitude eines der $\chi_l^s(r)$ in (2) im Innern des Kernes beträchtliche Werte annimmt. Dann werden Übergänge von diesem Zustand in den stabilen Zustand $\chi_{l'}^{s'}(r)$ eintreten. Da nun sowohl H_1 als auch α_2 nur im Innern des Kernes merklich von Null verschieden sind, ist das Integral (3) nur über das Kerninnere zu erstrecken, und man erkennt, daß nur derjenige Summand von α_1 merklich zum Integral beitragen wird, der das χ_l^s als Faktor enthält, welches zum virtuellen Zustand gehört.

Für die zu (3) gehörigen Übergänge muß nun der Drehimpuls erhalten bleiben. Die Drehimpulsbilanz lautet nach (1) und (2):

$$M = m' + M', \tag{4}$$

$$l\,(+)\,L = l'\,(+)\,L'. \tag{5}$$

Die symbolische Addition (+) in (5) bezeichnet hier die bekannte Vektorzusammensetzung von Drehimpulsen. l, l', L, L' bezeichnet dabei wie üblich in Einheiten $h/2\pi$ den Drehimpuls im Anfangs- und Endzustand des α- bzw. H-Teilchens, ferner ist das Koordinatensystem so gelegt, daß m', M, M' die Komponenten des Drehimpulses in der Einfallsrichtung der α-Strahlen bedeuten.

(3) kann nun offenbar nur für solche Übergänge von Null verschieden sein, für die (4) und (5) erfüllt ist. l, l', m', L und M sind durch unsere Problemstellung vorgegeben, aus (4) und (5) können wir daher die auf die emittierten H-Teilchen bezüglichen Größen L' und M' bestimmen. Für unseren Fall vereinfachen sich die Beziehungen (4) und (5) noch dadurch, daß wir annehmen können, daß das α-Teilchen beim Zertrümmerungsprozeß jeweils in den Grundzustand des Kerns übergeht, d. h. daß $l' = m' = 0$. Aus dem Drehimpulssatz folgt dann $M' = M$, ferner kann L' alle diejenigen Werte annehmen, zu denen sich l und L zusammensetzen lassen. L' ist somit aller jener Werte $l + L$, $l + L - 1, \ldots, |l - L|$ fähig, die größer oder gleich M sind.

Um nun die Richtungsverteilung der weggehenden H-Teilchen zu erhalten, hat man die gestörte Eigenfunktion zu quadrieren und über den Raum der α-Teilchen τ_α zu integrieren. Unter Berücksichtigung der

Orthogonalität der α_i erhält man so, wenn man statt V_{12} ausführlicher $V^{\varepsilon' l' m' E' L' M'}_{\varepsilon l m E L M}$ schreibt,

$$\left| \sum_{L'} V^{\varepsilon' 00 E' L' M}_{\varepsilon l 0 E L M} \cdot X^{E'}_{L'}(\varrho) \cdot P^{M}_{L'}(\cos\Theta) \right|^2.$$

Dieser Ausdruck ist nun noch über die $2L+1$ möglichen Anfangslagen von M zu summieren und man gewinnt die Beziehung:

$$\sum_{M} \left| \sum_{L'} V^{\varepsilon' 00 E' L' M}_{\varepsilon l 0 E L M} \cdot X^{E'}_{L'}(\varrho) \cdot P^{M}_{L'}(\cos\Theta) \right|^2. \tag{6}$$

Die Summation über L' erstreckt sich hierin auf die oben angegebenen Werte.

Nach (6) ist die Richtungsverteilung der emittierten H-Teilchen im allgemeinen nicht symmetrisch in bezug auf die Ebene $\Theta = \pi/2$. Es ist daher zu erwarten, daß die Ausbeute an H-Teilchen, die durch einen Resonanzprozeß ausgelöst werden, nach der sogenannten Rückwärtsmethode verschieden ist von der Ausbeute nach der Vorwärtsmethode.

Da der Natur der Sache nach L' und damit natürlich auch M kleine Zahlen sein müssen, entsteht (6) durch Superposition von einigen wenigen Kugelfunktionen niedriger Ordnung. Für die detaillierte Winkelabhängigkeit der H-Emission sind daher einfache Kurven zu erwarten.

Es ist noch zu bemerken, daß in den obigen Überlegungen der Spin des H-Teilchens vernachlässigt wurde. Da aber in der hier gewählten Näherung das Spinmoment selbst ein Integral der Bewegungsgleichungen darstellt, ist diese Vernachlässigung berechtigt.

§ 3. *Normale Zertrümmerungsprozesse.* Wir betrachten nun die zweite Art der oben besprochenen Prozesse. Dabei nehmen wir insbesondere an, daß keine Resonanz der einfallenden Welle mit einem Kernzustand auftritt. Dann sind sowohl α_1 als auch α_2, welche jetzt beide dem kontinuierlichen Spektrum angehören sollen, $\varepsilon > \varepsilon' > 0$, im Innern des Kernes sehr klein. Der auf das α-Teilchen bezügliche Teil des Integrals (3) ist infolgedessen im wesentlichen auf den Raum außerhalb des Gamowberges zu erstrecken, das auf das H-Teilchen bezügliche Integral hingegen nach wie vor auf das Kerninnere. Da die beiden Teilchen während der ganzen Reaktion beträchtlichen Abstand voneinander haben, können wir in diesem Falle für die Wechselwirkungsenergie den Coulombschen Wert einsetzen:

$$V(\mathfrak{r}-\varrho) = \frac{2e^2}{|\mathfrak{r}-\varrho|} = \frac{2e^2}{r}\left(1 + \frac{\xi x + \eta y + \zeta z}{r^2}\right),$$

wobei x, y, z bzw. ξ, η, ζ die Koordinaten des α- bzw. H-Teilchens sind. Setzen wir dies in (8) ein und betrachten wir, daß $\int H_1 H_2 d\tau_H$ wegen der Orthogonalitätsrelationen verschwindet, so erhalten wir

$$V_{12} = 2e^2\xi_{12}\int\frac{x}{r^3}\alpha_1\alpha_2 d\tau_a + 2e^2\eta_{12}\int\frac{y}{r^3}\alpha_1\alpha_2 d\tau_a + 2e^2\zeta_{12}\int\frac{z}{r^3}\alpha_1\alpha_2 d\tau_a \quad (7)$$

mit

$$\xi_{12} = \int \xi H_1 H_2 d\tau_H \text{ usw.} \quad (8)$$

Betrachten wir die Integrale in (7) als Komponenten eines Vektors γ_{12}, die Ausdrücke (8) als Komponenten von ϱ_{12}, so erhalten wir schließlich

$$V_{12} = \varrho_{12}\gamma_{12}. \quad (9)$$

Der Vektor γ_{12} ist eine stetige Funktion der Energie ε' und damit auch, nach dem Energiesatz, von $E' = E + \varepsilon - \varepsilon'$. Ebenso ist ϱ_{12} eine stetige Funktion von E. Man erkennt ohne weiteres, daß γ_{12} für $\varepsilon' < 0$ verschwinden muß, desgleichen ϱ_{12} für $E' < 0$. Das Produkt dieser beiden Funktionen, V_{12}, ist infolgedessen, als Funktion der Emissionsenergie E' betrachtet, nur im Intervall $0 < E' < E + \varepsilon$ von Null verschieden.

Nach (8) ist nun weiter ϱ_{12} und damit auch V_{12} der Amplitude von H_2 im Innern des Gamowberges proportional. V_{12} enthält daher als Faktor die Größe

$$\frac{1}{f_H} = e^{-\frac{2\pi}{h}\int\sqrt{2m_H(U_H - E')}\,d\varrho},$$

wo U_H die potentielle Energie des H-Teilchens im Kern bezeichnet und das Integral in bekannter Weise jeweils über das Gebiet negativer Energie zu erstrecken ist. Da die übrigen Faktoren von V_{12} als mit E' langsam veränderlich anzusehen sind, wird die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von E' im wesentlichen durch die angegebene e-Potenz bestimmt*. V_{12} erreicht daher dicht unterhalb der oberen Grenze $E + \varepsilon$ ein scharfes Maximum.

Wir erhalten somit, trotzdem es sich um Übergänge des α-Teilchens im kontinuierlichen Spektrum handelt, für die ausgesandten H-Strahlen eine ziemlich scharf definierte Energie, die aber selber noch von der Energie ε der einfallenden α-Strahlen abhängt. Dies ist mit dem Poseschen Befund an Al in Einklang.

---

* Genauer durch den Ausdruck (vgl. § 4):

$$\frac{1}{f_H^2\sqrt{\varepsilon' E'}}.$$

§ 4. *Richtungsverteilung der normalen* H-*Emission.* Durch Anwendung des Drehimpulssatzes können wir nun wieder leicht die Richtungsverteilung der H-Emission berechnen. Aus (7) und (8) erkennt man, daß außer den Beziehungen (4) und (5) für l, L und m', M' auch noch die optischen Auswahlregeln

$$L' = L \pm 1, \qquad l' = l \pm 1, \tag{10}$$
$$M' = M,\ M \pm 1,\ m' = 0, \pm 1,$$

gelten, da die Übergangswahrscheinlichkeiten den Korodinatenmatrizen des H-Teilchens proportional sind. Ähnlich wie in (6) ist nun die Richtungsverteilung allgemein gegeben durch

$$\sum_{\varepsilon' l' m'} \left| \sum_{l, L' M'} c_l V^{\varepsilon', l', m'; E', L', M'}_{\varepsilon, l, 0, E, L, M} \cdot X^{E'}_{L'}(\varrho) \cdot P^{M'}_{L'}(\cos\Theta) \cdot e^{i M' \Phi} \right|^2.$$

Unter Berücksichtigung von (4), (5) und (10) reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$\sum_{\varepsilon'} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-1}^{+1} \left| \sum_{\gamma=-1,+1} \sum_{\delta=-1,+1} c_{l'+\gamma} V^{\varepsilon', l', m'; E+\varepsilon-\varepsilon', L+\delta, M-m'}_{\varepsilon, l'+\gamma, 0; E, L, M} \cdot X^{E+\varepsilon-\varepsilon'}_{L+\delta} P^{M-m'}_{L+\delta}(\cos\Theta) \right|^2. \tag{11}$$

Uns interessiert hauptsächlich, daß (11) eine gerade Funktion von $\cos\Theta$ ist, daß somit die Richtungsverteilung der normalen H-Emission in bezug auf die Ebene $\Theta = \pi/2$ symmetrisch erfolgt.

Dieses Resultat ist eine spezielle Folge der Wahl unseres Wechselwirkungspotentials. Auch bei Annahme Coulombscher Wechselwirkung wird die Verteilung bereits asymmetrisch werden, wenn man den Kern nicht als unendlich schwer annimmt, sondern berücksichtigt, daß er sich bei dem betrachteten Stoßprozeß selber in Bewegung setzt. Unsere Betrachtung zeigt aber, daß wenigstens der Größenordnung nach dieselbe Ausbeute für die Vor- und Rückwärtsmethode zu erwarten ist. Dies steht mit den Messungen von Pose in Widerspruch, andere Beobachter hingegen geben Werte an, die mit unserem Resultat in Einklang sind. Jedenfalls ist dieser Punkt noch nicht hinreichend geklärt*.

§ 5. *Abschätzung der Ausbeute.* Die Abschätzung der Ausbeute von Zertrümmerungsprozessen ist sowohl wegen der ungenauen Kenntnis des

* Anmerkung bei der Korrektur: Herr Pose war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß seine geringen Ausbeuten nach der Rückwärtsmethode dadurch zu erklären sind, daß diese Versuche mit wesentlich langsameren α-Strahlen ausgeführt worden sind, als die Versuche nach der Vorwärtsmethode. Der oben vermutete Widerspruch erscheint dadurch aufgeklärt.

Kernmodells als auch wegen der unhandlichen Gestalt der Eigenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum nur sehr ungenau möglich. Wir begnügen uns daher mit einigen qualitativen Betrachtungen und mit dem Beweis, daß die experimentellen Werte für die Ausbeute nicht außerhalb des theoretisch möglichen Bereiches liegen.

Wir nehmen an, daß der einfallende α-Teilchenstrom ein Teilchen pro Quadratzentimeter und pro Sekunde betrage und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß durch diesen Strom ein H-Teilchen aus einem einzelnen Kern losgelöst werde. Um diese Wahrscheinlichkeit zu berechnen, haben wir die gestörte Eigenfunktion zu quadrieren, über den Raum der α-Teilchen τ_a und über eine geschlossene, den Kern umschließende Fläche im Raume der H-Teilchen zu integrieren und mit der jeweiligen Geschwindigkeit v_H der H-Teilchen zu multiplizieren; der so erhaltene Ausdruck ist schließlich, wenn die einfallende Welle im Unendlichen mit $e^{ikr\cos\vartheta}$ angesetzt wurde, durch die Geschwindigkeit der α-Teilchen v_a zu dividieren. Dies liefert für die gesuchte Größe

$$\frac{4\pi^2}{h v_a}\left\{\sum_k \left| V_{1k}\right|^2\right\}. \tag{12}$$

(12) ist nun für die beiden möglichen Prozesse gesondert zu betrachten.

Im Falle der Resonanz können wir, solange die Emissionsenergie E' des H-Teilchens höher ist als der in Betracht kommende Potentialberg, für die Eigenfunktion des wegfliegenden H-Teilchens näherungsweise deren asymptotische Darstellung verwenden:

$$H_2 \cong \sqrt{\frac{2}{h}}\sqrt{\frac{2m_H}{E'}}\;\frac{\cos\left(\frac{2\pi}{h}\sqrt{2m_H E'}\,\varrho + \text{const}\right)}{\varrho}.$$

Für die einfallenden α-Teilchen haben wir zu berücksichtigen, daß die Eigenfunktion im Innern des Kernes von der Größenordnung

$$f_a = e^{\frac{2\pi}{h}\int\sqrt{2m_a(U_a - \varepsilon)}\,dr}$$

wird, wobei das Integral in bekannter Weise über das Gebiet negativer kinetischer Energie zu erstrecken ist. U_a bezeichnet dabei das als fest angesehene Potential des α-Teilchens. Die beiden anderen Eigenfunktionen H_1 und α_2 sind diskreten Zuständen im Kern zugeordnet und sind infolgedessen nur im Innern des Kernes von Null merklich verschieden. Sie sind

natürlich als normiert anzusehen. Unter diesen Voraussetzungen wird (12) von der Größenordnung

$$\frac{4\pi^2}{h v_a}\left\{f_a \overline{V} r_0^2 \sqrt{\frac{2}{h}}\sqrt{2 m_H E'}\right\}^2,$$

wobei r_0 eine Länge von Kerndimensionen, $\overline{V}$ die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen H- und α-Teilchen im Kern bezeichnet. Dieser Ausdruck ist nun noch mit der Anzahl der durchlaufenen Atome zu multiplizieren. Dabei ist aber zu bedenken, daß beim Durchlaufen der zu zertrümmernden Substanz nur ein begrenztes Reichweitenintervall wirksam ist, dessen Energie durch die Breite des Resonanzgebietes bestimmt wird. Ist N die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter, R_a die Reichweite der α-Teilchen, so wird die Anzahl der zertrümmerungsfähigen Atome gegeben durch $N \cdot \Delta R_a$. Nun ist aber die Breite des Resonanzgebietes $\Delta\varepsilon$ proportional $1/f_a^2$

$$\Delta R_a = 3 C v_a \frac{\Delta\varepsilon}{m_a} = K \cdot \frac{1}{f_a^2},$$

wobei K eine gegenüber f_a langsam veränderliche Größe ist. Die gesamte Ausbeute

$$N \cdot K \cdot \frac{4\pi^2}{h v_a}\left\{\overline{V} r_0^2 \sqrt{\frac{2}{h}}\sqrt{2 m_H E'}\right\}^2 \tag{13}$$

hängt von f_a gar nicht ab, ist daher mit der Energie nur langsam variabel, ebenso mit der Höhe des Gamowberges, d. h. mit der Ordnungszahl Z der zu zertrümmernden Kerne.

Diese Betrachtung ist indessen nur so lange gültig, als unser asymptotischer Ansatz für H_2 zulässig ist, d. h. so lange die Energie E' des emittierten H-Teilchens die Höhe des Potentialberges des H-Teilchens — welcher wegen der kleineren Ladung des Protons nur etwa halb so groß sein kann wie der Potentialberg des α-Teilchens — übersteigt. Für sehr langsame α-Teilchen oder für schwere Kerne wird dies nicht mehr der Fall sein, dann ist vielmehr auch die Eigenfunktion H_2 im Kern noch mit einem Faktor $1/f_H$ zu versehen. Für langsame α-Teilchen oder hohe Ordnungszahlen wird daher die Wahrscheinlichkeit für eine Resonanzzertrümmerung mit $1/f_H^2$ exponentiell abfallen.

Es gelingt nun leicht, abzuschätzen, bei welcher Ordnungszahl dieser Abfall einsetzen muß. Setzen wir nämlich für die Energie der einfallenden α-Strahlen etwa 10^{-5} Erg an und berücksichtigen wir, daß der Packungs-

effekt pro α-Teilchen nochmals etwa von der Größe 10^{-5} Erg ist, so erhalten wir, nicht zu große Ablösearbeit des H-Teilchens vorausgesetzt,

$$\frac{Ze^2}{r_0} = 2 \cdot 10^{-5},$$

und daraus

$$Z \sim 30,$$

wenn wir annehmen, daß der Gipfel des Gamowberges etwa bei $r_0 = 4 \cdot 10^{-13}$ cm liegt.

Man erkennt aus diesen Betrachtungen, daß die Zertrümmerung schwererer Kerne nur sehr weitreichende H-Strahlen erwarten lassen, langsame H-Strahlen können schwere Kerne wegen des zu überwindenden Potentialwalls nicht verlassen. Ferner ist die Möglichkeit der Resonanzzertrümmerung schwerer Kerne natürlich an die Bedingung geknüpft, daß günstig gelegene Resonanzstellen vorhanden sind*.

Es gelingt nun auch leicht, eine Abschätzung des Absolutbetrages der Resonanzausbeute zu geben. Nehmen wir nämlich an, daß die α-Strahlen mit einer Energie ankommen, die ebenso groß ist wie die Höhe des Potentialberges, so wird die Resonanzbreite von derselben Größenordnung wie der Abstand zweier virtueller Niveaus, $\Delta\varepsilon \sim 10^{-6}$ Erg. Daraus bestimmt sich, da die Konstante C bekannt ist ($C = 1 \cdot 10^{-27}$ für Luft von Atmosphärendruck), ΔR_a und damit die Gesamtausbeute zu

$$\sim 2 \cdot 10^{-7} \frac{H}{\alpha}\text{-Teilchen}.$$

Wegen der Unabhängigkeit von (13) von f_a gilt diese Abschätzung, die natürlich nur sehr roh ist, allgemein.

Nun gehen wir dazu über, die Ausbeute bei normalen Zertrümmerungsprozessen abzuschätzen. Bei diesen Prozessen erhält das emittierte H-Teilchen keine so große Energie wie beim Resonanzprozeß, infolgedessen wird seine Energie im allgemeinen die Höhe des Potentialberges nicht erreichen, seine Eigenfunktion wird daher die Größe

$$H_2 \sim \frac{1}{f_H} \sqrt{\frac{2}{h}} \sqrt{\frac{2m_H}{E'}} \frac{\cos\left(\frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_H E'}\, \varrho + \text{const}\right)}{\varrho}$$

* Ich möchte hier auf die Möglichkeit hinweisen, daß die *Wiener* Resultate, welche auf eine Zertrümmerbarkeit schwererer Kerne, z. B. von Fe ($Z = 26$) hinzuweisen schienen, auf derartige Resonanzzertrümmerungsprozesse zurückzuführen sind.

haben. Mit diesem Wert erhalten wir für den ersten Faktor von V_{12} nach (8) und (9)

$$\varrho_{12} \cong \sqrt{\frac{2}{h}\sqrt{\frac{2m_H}{E'}}}\, r_0^{3/2}\, \frac{1}{f_H}.$$

Zur Berechnung des zweiten Faktors setzen wir näherungsweise

$$\alpha_1 = e^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2m_\alpha \varepsilon'}\, r\cos\vartheta},$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{2}{h}\sqrt{\frac{2m_\alpha}{\varepsilon'}}}\, \frac{\cos\left(\frac{2\pi}{h}\sqrt{2m_\alpha\varepsilon'}\, r + \text{const}\right)}{r}$$

und erhalten

$$\gamma_{12} \cong \sqrt{\frac{2}{h}\sqrt{\frac{2m_\alpha}{\varepsilon'}}} \cdot 2e^2.$$

Diese Werte haben wir nun in (9) und (12) einzusetzen. Die Summation über alle Zustände k bedeutet in diesem Falle Integration über E'. (12) wird dann von der Größenordnung

$$\frac{4e^2 \cdot 16\pi^2}{h^3 v_\alpha} \cdot \sqrt{4m_\alpha m_H}\, r_0^3 \int_0^{\varepsilon+E} \frac{dE'}{f_H^2 \sqrt{\varepsilon' E'}}.$$

Dies ist noch mit der Anzahl der Atome im durchlaufenen Gebiet zu multiplizieren, d. h. wenn wir nach der Zertrümmerungswahrscheinlichkeit pro 1 mm Luftäquivalent fragen, mit $N/10$. Dies ergibt für die Ausbeute

$$\cong 3 \cdot 10^{-8} \int_0^{\varepsilon+E} \frac{dE'}{f_H^2 \sqrt{\varepsilon' E'}}\, \frac{H}{\alpha}\text{-Teilchen pro 1 mm Luft.}$$

Das Integral über den Energiebereich wird im günstigsten Falle, nämlich wenn E' in der Nähe der Höhe des Potentialberges oder darüber liegt, von der Größenordnung Eins.

Zu den hier gemachten Angaben über die numerischen Werte der Ausbeute ist zu bemerken, daß bei ihrer Berechnung die Summation über die verschiedenen möglichen Werte des Drehimpulses unterdrückt wurde, die Mitberücksichtigung dieser Summation würde noch einen multiplikativen Zahlenfaktor > 1 ergeben. Ferner ist zu bemerken, daß die Ausbeute sehr wesentlich von der Wahl des Kernradius r_0 abhängt. Den angegebenen Zahlenwerten liegt die Annahme $r_0 = 2 \cdot 10^{-13}$ cm zugrunde, hätten wir die ebenfalls zulässige Annahme $r = 3 \cdot 10^{-13}$ cm getroffen, so wären die Werte für die Resonanzausbeute mit 5, die für die normale Aus-

beute mit 3,4 zu multiplizieren. Unsere Voraussetzungen sind daher offenbar mit den gemessenen Ausbeuten nicht im Widerspruch, wenn es auch erforderlich ist, diesbezüglich noch genauere Resultate abzuleiten.

Allgemein können wir noch sagen, daß die normale Ausbeute sowohl mit abnehmender Geschwindigkeit der zertrümmernden Strahlen, als auch mit wachsender Ordnungszahl schneller abnehmen wird als die Resonanzausbeute, da offenbar die Resonanzprozesse schnellere H-Teilchen liefern, die die Potentialschwelle leichter überwinden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß in der vorliegenden Untersuchung der Kern als ruhend vorausgesetzt wurde. Bei der genaueren Diskussion ist natürlich noch zu berücksichtigen, daß sich bei den Stoßprozessen der Kern in Bewegung setzen wird. Am einfachsten geschieht dies durch Einführung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten zwischen H- bzw. α-Teilchen und Kern. In demjenigen Koordinatensystem, in welchem der Schwerpunkt des Gesamtsystems ruht, behalten dann im wesentlichen alle oben gegebenen Formeln ihre Gültigkeit, wofern man (3) durch

$$V_{12} = \int H_2 \alpha_2 \left\{ V - \frac{h^2}{4\pi^2 M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial \xi} + \frac{\partial^2}{\partial y \partial \eta} + \frac{\partial^2}{\partial z \partial \zeta} \right) \right\} H_1 \alpha_1 \, d\tau$$

ersetzt und anstatt der Massen m_H und m_a die reduzierten Massen

$$m'_H = \frac{m_H}{1 + m_H/M}, \qquad m'_a = \frac{m_a}{1 + m_a/M}$$

verwendet, wobei M die Masse des Kerns ist. Unsere Schlüsse bleiben daher, bis auf die in § 4 bereits erwähnte Abweichung, alle in dem Koordinatensystem aufrecht, in dem der Schwerpunkt des Gesamtsystems ruht.

Anmerkung bei der Korrektur: Ich möchte hier auf eine inzwischen erschienene Mitteilung von Chadwick und Gamow (Nature **126**, 54, 1930) hinweisen, in welcher ebenfalls bereits im Prinzip auf die beiden hier behandelten Quantenprozesse aufmerksam gemacht wird. Im einzelnen unterscheidet sich aber die dort vertretene Auffassung sehr wesentlich von der hier entwickelten und stimmt nur in dem Grenzfall, daß sowohl ε' als auch E' höher sind als die bzw. Potentialberge für α- und H-Teilchen, qualitativ mit unseren Resultaten überein. Dieser Fall ist z. B. bei Zertrümmerung von Al durch sehr schnelle α-Strahlen realisiert und a fortiori bei der Zertrümmerung leichterer Elemente (B). An derartige Verhältnisse scheinen die genannten Autoren wohl auch in erster Linie zu denken, während hier hauptsächlich an den von Pose behandelten Fall langsamer α-Strahlen gedacht wurde. Man erkennt aus den oben gegebenen

Formeln sofort, daß im Falle sehr schneller α-Strahlen die Breite der Resonanzstellen von der Größe ihres Abstandes wird, so daß dort α-Strahlen jeder Geschwindigkeit in den Kern merklich eindringen können, ferner daß im Falle der normalen Zertrümmerung die H-Strahlen von derjenigen Energie, die die Höhe des Gamowberges übersteigt, etwa gleich große Emissionswahrscheinlichkeit erhalten, so daß in diesem Energieintervall ein breites kontinuierliches Geschwindigkeitsspektrum zu erwarten ist. Die von Chadwick und Gamow angegebenen Formeln lassen sich hingegen wohl kaum auf die Verhältnisse bei kleineren Geschwindigkeiten übertragen und sind in diesem Gebiet auch mit der Erfahrung nicht vereinbar.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

Polarisation der Ramanstrahlung und Kristallstruktur.

Von **F. Matossi** in Breslau.

(Nach Versuchen von **H. Aderhold** *.)

(Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juli 1930.)

Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kalkspat und Natronsalpeter wird bei verschiedener Stellung des Kristalls untersucht. Aus den Ergebnissen wird auf die Struktur der CO_3-Gruppe geschlossen. Die Deutung der Versuche gelingt nur unter Zuhilfenahme gleichschenkliger CO_3-Gruppen.

1. Schon die ersten Versuche über den Ramaneffekt zeigten, daß die Intensität der Ramanlinien nicht direkt mit der Stärke der ultraroten Eigenfrequenzen zusammenhängt. Besonders markant war dieses Verhalten an dem Auftreten inaktiver Ultrarotfrequenzen im Ramaneffekt zu bemerken, wo diese gerade besonders große Intensitäten aufweisen. Schaefer** hat dafür einen einleuchtenden Grund angegeben: Da der Ramaneffekt nur bei anharmonischer Bindung auftreten kann, so ist für die Intensität der Ramanlinien die Schwingungsform maßgebend. Schwingungen mit symmetrischer Kraftverteilung (Kraft in den Umkehrpunkten nur durch das Vorzeichen unterschieden) müssen im Ramaneffekt fehlen, während unsymmetrische Schwingungen — und dazu gehören gerade die inaktiven Frequenzen der Carbonate und ähnlicher Kristalle — sehr stark auftreten müssen.

Man durfte daher erwarten, von Untersuchungen des Ramaneffekts in Kristallen und insbesondere von Untersuchungen über die Polarisation der Ramanstrahlung Aufschlüsse über die Struktur der untersuchten Kristalle zu erhalten, die zur Kontrolle der von der Ultrarotforschung gelieferten Aussagen benutzt werden konnten***.

2. Kürzlich haben Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch**** eine Theorie der Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen auf klassi-

---

* Die Versuche, die im folgenden besprochen werden, bilden einen Teil der demnächst erscheinenden Dissertation von H. Aderhold, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer entstanden ist. Wegen aller experimentellen Einzelheiten sei daher auf sie verwiesen. Auch werden dort die Polarisationsversuche noch von anderem Gesichtspunkt aus diskutiert. Herrn Prof. Schaefer sei für das Interesse, das er den Versuchen und den folgenden Überlegungen entgegenbrachte, herzlich gedankt.

** Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **54**, 153, 1929.

*** Cl. Schaefer, F. Matossi und F. Dane, ebenda **45**, 493, 1927.

**** L. Mandelstam, G. Landsberg und M. Leontowitsch, ebenda **60**, 334, 1930.

scher Grundlage entwickelt*, die wir der Diskussion der Versuche zugrunde legen wollen. Die Theorie beruht auf der Annahme, daß die durch die Schwingung hervorgerufene Änderung des Dielektrizitätstensors die Intensität der Ramanlinien bestimmt, was im wesentlichen mit der oben zitierten Ansicht Schaefers übereinstimmt. Die Durchführung der Rechnung liefert dann das Resultat, daß zur Berechnung der Ramanintensitäten ein symmetrischer Tensor G_{xy} führt, der durch die Eigenvektoren der Schwingungen gegeben ist. Über die Komponenten dieses Tensors läßt sich zunächst nicht mehr sagen, als daß sie gewisse Symmetriebedingungen erfüllen müssen; genauer: Der Tensor G_{xy} bzw. die quadratische Form $\sum G_{xy} xy$ muß invariant sein** gegenüber den Symmetrieoperationen des Kristalls. Die Hauptachsen des Tensors liegen im Kristall fest.

Zur weiteren Diskussion führen wir folgendes rechtwinkliges Koordinatensystem ein: x sei die Richtung des Primärstrahls, y die Beobachtungsrichtung, z die auf beiden senkrechte Richtung. Dann werden die Komponenten der Ramanstrahlung parallel x und parallel z durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$E_x \text{ prop. } (G_{xy} E_y^0 + G_{xz} E_z^0); \; E_z \text{ prop. } (G_{zy} E_y^0 + G_{zz} E_z^0);$$

E_y^0, E_z^0 sind die Komponenten des Primärstrahls. Wir beobachten das Verhältnis ϱ der Intensitäten der parallel x bzw. z schwingenden Komponenten bei unpolarisierter Einstrahlung. Also ist

$$\varrho = \frac{J_x}{J_z} = \frac{G_{xy}^2 + G_{xz}^2}{G_{zy}^2 + G_{zz}^2}. \tag{1}$$

3. Bei den Versuchen wurde der Streukörper (Würfel aus Kalkspat bzw. Natronsalpeter) so aufgestellt, daß die optische Achse mit der x-, y- oder z-Achse zusammenfiel, und es wurde jedesmal das Streuspektrum für die Komponenten J_x und J_z aufgenommen (als Analysator diente ein Kalkspatprisma; durch eine Linse wurden die Bilder für die beiden Komponenten übereinander auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet).

Das Ergebnis der Versuche an Kalkspat und Natronsalpeter ist in Tabelle 1 wiedergegeben, die gleich näher erläutert werden soll. Die Werte für Natriumnitrat, das sich im wesentlichen genau so verhielt wie Kalkspat, sind eingeklammert.

---

* Die quantenmechanische Behandlung führt im wesentlichen zum gleichen Ergebnis: I. Tamm, ZS. f. Phys. **60**, 345, 1930.

** Oder höchstens das Vorzeichen wechseln.

Tabelle 1.

Optische Achse parallel	x	y	z	Beobachter
für 7 μ, 9 μ, 14 μ	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$ ($\varrho = \infty$)	Aderhold
für 9 μ . . .	$\varrho = 0$	—	$\varrho = 0$	Cabannes*
„ 7 μ, 14 μ .	$\varrho = 1$		$\varrho = \infty$	
für 9 μ . . .	$\varrho = 0$	$\varrho = 0$	$\varrho = 0$	Theorie nach Leontowitsch** (unter Voraussetzung trigonaler Symmetrie von CO_3)
„ 7 μ, 14 μ .	$\varrho = 0$ oder ∞	$\varrho = 0$ oder 1	$\varrho = 0$ oder 1	

Außer unseren Messungen sind in der Tabelle diejenigen von Cabannes aufgeführt, dessen Ergebnisse mit den unsrigen unvereinbar sind. Da wir jede Aufnahme mehrmals wiederholten und immer das gleiche fanden, da ferner Cabannes ein 30°-Prisma als Streukörper benutzt und unsere Apparatur sonst einwandfrei arbeitete, halten wir unsere Ergebnisse für reell.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß sich alle inneren Schwingungen einschließlich der inaktiven bei 9 μ gleich verhalten, was plausibel ist, da diese Schwingungen alle senkrecht zur Achse stattfinden. Die 11 μ-Linie fehlt in allen Spektrogrammen, da sie zu einer nahezu symmetrischen Schwingung gehört. Die äußeren Schwingungen lassen wir außer Betracht, da die Verhältnisse hier infolge der Überlagerung dicht beieinander liegender Eigenfrequenzen noch ungeklärt sind und wir uns auf die Betrachtung der Struktur der CO_3-Gruppe beschränken wollen.

Sodann ist noch angegeben, welche Werte ϱ nach der oben skizzierten Theorie annehmen muß, falls man trigonale Symmetrie des Kristalls voraussetzt. Bezeichnet man nämlich die im Kristall festliegenden Achsen mit Ziffern (1, 2, 3), wobei 3 die optische Achse bedeuten soll, dann sind nur die Komponenten G_{11}, G_{22}, G_{33} von Null verschieden, und zwar ist $G_{11} = G_{22}$. Daraus folgt, da der Reihe nach 3 mit x, y, z zusammenfällt, daß $\varrho = 0$ für alle drei Achsenrichtungen sein muß. Dies gilt zunächst nur für einfache Schwingungen, also die inaktive. Für mehrfache Schwingungen sind die G_{xy} nicht eindeutig durch die Symmetrie gegeben; deshalb sind für 7 μ und 14 μ zwei Werte von ϱ möglich. Das eine System ist mit dem vorher benutzten identisch, für das andere ist nur G_{23} und G_{31} von Null verschieden. Wenn man aber bedenkt, daß auch diese Schwingungen

* J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. 1929, S. 813.
** M. Leontowitsch, ZS. f. Phy. 61, 548, 1930.

in der Dreiecksebene erfolgen, wird man erwarten dürfen, daß sich diese ebenso wie die inaktive verhalten, wie es auch das Experiment gezeigt hat.

4. Die Theorie ist also nicht im Einklang mit den Versuchsergebnissen, solange man an der trigonalen Symmetrie festhält. Wir können nun aber aus den beobachteten Werten von ϱ auf die G_{xy} schließen und daraus wieder Schlüsse auf die zugrunde liegende Symmetrie ziehen.

Aus den Werten der Tabelle in der ersten Spalte (Achse parallel x) folgt so aus Gleichung (1), wenn man die Achsen x, y, z bzw. mit den Kristallachsen 3, 1, 2 zusammenfallen läßt, $G_{13} = G_{23} = 0$.

Aus der Spalte y der Tabelle folgt analog wie eben ($x = 2$, $y = 3$, $z = 1$): $G_{12} < G_{11}$ und aus Spalte z: $G_{12} > G_{33}$.

Für G_{22} erhalten wir direkt keine Beziehung, wir können aber G_{22} ungefähr gleich G_{11} setzen, da die Beobachtung gelehrt hat, daß die Intensitäten der nichtanalysierten Strahlung für die Lage parallel x und parallel y von gleicher Größenordnung sind und wesentlich stärker als für die z-Richtung.

Es sind also nur die Tensorkomponenten G_{11}, G_{22}, G_{33} und G_{12} von Null verschieden*. Dies heißt aber, daß der Tensor bei Drehung um die 3-Achse um 180° und nur dann ungeändert bleibt, wie eine Betrachtung der quadratischen Form bzw. der Transformationsformeln zeigt.

Diese niedrige Symmetrie kann allerdings nicht dem makroskopischen Kristall als Ganzem beigelegt werden, sondern nur den einzelnen CO_3-Gruppen oder Komplexen von solchen. Schon in der zitierten Arbeit von Schaefer, Matossi und Dane ist auf Grund der Ultrarotbeobachtungen für die Struktur der CO_3-Gruppe ein gleichschenkliges Dreieck gefordert worden. Die makroskopische trigonale Symmetrie kommt dann so zustande, daß die Symmetrieelemente der Einzelgruppen regellos verschiedene Richtungen im Kristall einnehmen, und zwar entweder jede beliebige Richtung oder wenigstens um je 60° verschiedene.

Die von den Ergebnissen des Ramaneffektes geforderte Symmetrie kann man ebenfalls nur mittels der Annahme gleichschenkliger CO_3-Gruppen erhalten, muß aber noch dazu fordern, daß mindestens je zwei oder überhaupt eine gerade Zahl von Dreiecken gemeinsam betrachtet werden, die nebeneinander mit antiparalleler Lage der Höhen etwa so liegen, wie es die Figur andeutet. Es sei nicht verhehlt, daß es etwas gekünstelt

* Für die NO_3-Gruppe wäre G_{33} ungefähr Null, was qualitativ an der folgenden Schlußweise nichts ändert.

erscheint, nebeneinanderliegende Dreiecke zusammenzufassen und nicht übereinanderliegende, welche ja tatsächlich in einer Elementarzelle vorhanden sind.

Da die Drehung der Dreiecke um je 60^0 an der Aussage, daß z. B. in der Stellung $z = 3$ G_{yz} und G_{zx} Null sind, nichts ändert, wenn auch

Fig. 1.

der Wert von G_{xy} dadurch beeinflußt wird, ist die oben geschilderte Herstellung der makroskopischen Symmetrie erlaubt, ohne in Widerspruch mit dem Experiment zu kommen.

Zum Schluß sei von den Beobachtungen an Gips in diesem Zusammenhang nur erwähnt, daß die einfache inaktive Schwingung bei $10\,\mu$ für alle Achsenrichtungen gleich polarisiert war, und zwar mit $\varrho \ll 1$. Da für ein reguläres Tetraeder immer $\varrho = 0$ sein müßte, wie dieses auch orientiert sei, ist die angeführte Beobachtung mit der tetraedrischen Struktur der SO_4-Gruppe qualitativ im Einklang, wenn man noch bedenkt, daß im Gips die SO_4-Gruppe verzerrt sein muß. Bei den anderen Ramanlinien sind die Verhältnisse komplizierter ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Kristallstruktur.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1930.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messung des Reflexionsvermögens von glühendem Wolfram im ultravioletten Teil des Spektrums.

Von **E. Spiller** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Juni 1930.)

Um die spektrale Energieverteilung des glühenden Wolframs anzugeben, benutzt man für das sichtbare und ultraviolette Gebiet die Werte der Hohlraumstrahlung als Maßzahl. Im sichtbaren Gebiet teilt man dem Wolfram eine bestimmte Farbtemperatur zu: Die spektrale Energieverteilung z. B. einer Nitralampe ist gleich der eines schwarzen Körpers der betreffenden Temperatur. Aus der Wien-Planckschen Strahlungsgleichung können die Zahlenwerte für die einzelnen Wellenlängen berechnet werden. Aus der Praxis hat sich die Tatsache ergeben, daß einer Glühlampe mit einer bestimmten Ökonomie (Watt/HK_0) eine bestimmte Farbtemperatur zukommt, die spektrale Energieverteilung also leicht berechnet werden kann. Während für das sichtbare Gebiet diese Werte mit Erfolg für die Rechnung verwendet werden können, so besteht bis jetzt noch keine Kontrolle für die Gültigkeit dieser aus der Farbtemperatur errechneten Werte im ultravioletten Teil des Spektrums. Die Glühlampenindustrie hat in neuerer Zeit durch Verwendung ultraviolettdurchlässigen Glases Lampen geschaffen, die noch bis zu der Wellenlänge 265 mμ genügende Strahlungsintensität erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die spektrale Energieverteilung der Nitralampe auch für dieses Gebiet messend zu bestimmen und die Werte mit den aus der Wien-Planckschen Strahlungsgleichung berechneten zu vergleichen. Bei den ersten Versuchen wurde direkt die Strahlung eines schwarzen Körpers mit der Strahlung einer Nitralampe verglichen. Als schwarzer Körper diente ein Kohlerohrofen, der auf eine Temperatur von 1933° abs. gebracht werden konnte. Die Nitralampe, eine gewöhnliche 300 Watt-Lampe, hatte eine Farbtemperatur von 2873° abs. (berechnet aus den elektrischen und photometrischen Daten). Für die spektrale Zerlegung wurde ein Fuessscher Quarzspektrograph verwendet. Von beiden Strahlungsquellen wurden auf die gleiche Platte Aufnahmen gemacht, und zwar sollte die Energie des schwarzen Körpers auf die Energie der Nitralampe bezogen werden. Zu diesem Zwecke wurde die Strahlungsintensität der Nitralampe bei gleicher Belichtungszeit mit

Hilfe eines rotierenden Sektors in verschiedenen Schwächungsgraden photographiert. Damit für die spätere Auswertung die einzelnen Spektralbereiche auf der Platte die nötige Schwärzung erhielten, wurde der schwarze Körper bei verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen. Die Auswertung der Schwärzung erfolgte mit einem zu diesem Zwecke zusammengestellten Mikrophotometer*, das ähnlich dem Mollschen mit Vakuumthermoelement und Galvanometer arbeitet. Die Auswertung der Platten ergab folgendes: Bezeichnet man mit I_λ die Intensität der Nitralampe bei der Wellenlänge λ und mit E_λ die Energie des schwarzen Körpers bei der Wellenlänge λ, so ist z. B. das Verhältnis:

$$\frac{I_{400}}{I_{380}} = \frac{E_{400}}{E_{380}} \cdot 0{,}822.$$

Aus der Wien-Planckschen Strahlungsformel ergibt sich für einen schwarzen Körper von der Temperatur 1933° abs.:

$$\frac{E_{400}}{E_{380}} = 2{,}051.$$

Auf diese Weise ergeben sich folgende Werte:

	beob.	ber.
$\frac{I_{400}}{I_{380}}$	1,7	1,490
$\frac{I_{400}}{I_{360}}$	2,4	2,355
$\frac{I_{400}}{I_{340}}$	4,6	3,990

wobei die oben als ber. angegebenen Zahlenwerte die Verhältnisse der Energiewerte bedeuten, die man für die oben angegebenen Wellenlängen für einen schwarzen Körper der Temperatur 2873° abs. erhält. Berücksichtigt man die Fehler, die bei der Verwendung der photographischen Platte als Energiemesser auftreten können, so ist also eine gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und gemessenen Werten vorhanden. Da die Temperatur des Kohlerohrofens nicht mehr gesteigert werden konnte, so war es nicht möglich, die Untersuchung auf kürzere Wellenlängen als 340 mμ auszudehnen. Die Absorption der Glashülle der Nitralampe kann für diesen Wellenlängenbereich vernachlässigt werden. Es wurde daher eine Methode verwendet, die unter anderem auch von Forsythe und

* E. Spiller, ZS. f. Instrkde. 47, 493, 1927.

Worthing* benutzt würde: Man stellt sich einen schwarzen Temperaturstrahler her, indem ein dünnwandiges Wolframröhrchen, welches auf der Längsseite mit einem Loch versehen ist, auf hohe Temperaturen gebracht wird. In der Annahme, daß die Innen- und Außentemperatur des Röhrchens die gleiche ist, wird das Verhältnis der Strahlung des Körpers zu der Strahlung des auf diese Art erhaltenen schwarzen Körpers der gleichen wahren Temperatur, das sogenannte Emissionsvermögen, bestimmt. Für Zimmertemperatur ist das Emissionsvermögen bis zur Wellenlänge $\lambda = 400$ mμ von mehreren Forschern bestimmt worden. Andererseits liegen von Hulburt Messungen zwischen den Wellenlängen 350 bis 200 mμ vor. Von Forsythe und Worthing ist auch die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur beobachtet worden, und zwar bei den Wellenlängen 665 und 467 mμ. Hier schließen sich die vorliegenden Versuche an, und zwar wurde das spektrale Emissionsvermögen bei einer Temperatur von 2100° zwischen den Wellenlängen 436 bis 270 mμ bestimmt. Der Durchmesser des für die Versuche benutzten Wolframröhrchens betrug etwa 4 mm, die Länge 20 mm, die Dicke 0,1 mm und der Durchmesser des Loches 0,5 mm. Bei einer Stromstärke von 250 Amp. wurde die Temperatur von 2100° erreicht. Das Röhrchen befand sich in einem mit einer Quecksilberdampfpumpe verbundenen Vakuumgefäß, das an einer Stelle ein Quarzfenster enthielt. Das Blankbrennen des Röhrchens wurde erreicht, indem es von Zeit zu Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre brannte. Die Temperatur wurde pyrometrisch bestimmt. Auch der Anschlußwert bei der Wellenlänge 650 mμ wurde pyrometrisch gemessen und das Emissionsvermögen daraus berechnet. Es ergab sich ein Wert von 0,43, der mit den Messungen der oben genannten Forscher übereinstimmt. Bei den Messungen wurde das Röhrchen mit dem Loche durch einen Quarzflußspatachromaten in vierfacher Vergrößerung auf den Spalt des Quarzspektrographen abgebildet. Der Gang der Messung war folgender: Von dem Röhrchen wurde eine Spektralaufnahme mit einer bestimmten Belichtungszeit gemacht. Auf dieselbe Platte wurden nun Aufnahmen des Röhrchens mit der gleichen Belichtungszeit, jedoch unter bestimmten Sektorschwächungen vorgenommen. Zwei Quecksilberbogenaufnahmen dienten zur Orientierung im Spektrum. Mit dem oben erwähnten Mikrophotometer wurde darauf festgestellt, um wieviel Prozent die schwarze Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge geschwächt werden mußte, um auf der Platte die gleiche Schwärzung zu zeigen wie die Strahlung des Röhrchens.

* W. E. Forsythe und A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146, 1925.

Die Zahlen der folgenden Tabelle geben das Emissionsverhältnis für die einzelnen Wellenlängen an, wie es durch die einzelnen Aufnahmen ermittelt wurde. Als Plattenmaterial wurden Extrarapidplatten verwendet, die auf Spiegelglas gegossen waren.

$\lambda =$	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Mittelwert
436	—	—	—	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55
405	—	—	58	59	—	—	—	60	—	—	—	—	—	59
390	—	—	55	59	—	—	—	66	—	—	—	—	—	60
380	60	—	57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	58
365	64	—	57	57	—	60	—	67	—	—	—	—	—	61
350	65	55	63	—	—	61	56	73	—	—	—	—	—	62
334	—	57	—	—	60	64	62	—	—	—	—	—	—	61
313	—	70	—	—	63	—	—	—	—	—	72	72	—	69
303	—	—	—	—	66	—	—	—	74	62	75	75	—	70
290	—	—	—	—	—	—	—	—	72	63	76	78	—	72
280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73	73
275	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75	75
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	80

Die Werte in Fig. 1 geben das spektrale Emissionsvermögen von Wolfram für die Temperatur 2100° an; gleichfalls sind auch die Werte von Hulburt und Coblentz angegeben, die für Zimmertemperatur gelten.

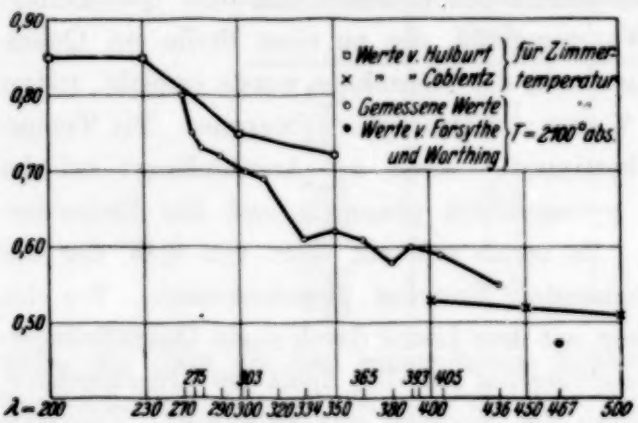


Fig. 1.

Die bei der Untersuchung benutzten Wolframröhrchen wurden uns freundlicherweise von der Osram G. m. b. H. Studiengesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle besonders Herrn Dr. Ewest danken möchten.

Zusammenfassung. Es wird die Energieverteilung einer 300 Watt-Nitralampe in dem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 340 mμ bestimmt. Dabei stellte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus der Wien-Planckschen Strahlungsformel für eine bestimmte Farbtemperatur der Lampe errechneten Werten heraus. Das Emissionsvermögen von glühendem Wolfram ($T = 2100°$ abs.) wird in einem Wellenlängenbereich zwischen 436 und 270 mμ bestimmt.

Über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes.

Von **J. Fridrichson** in Riga, zurzeit in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1930.)

Es wird die Fluoreszenz im gesättigten Mangandampf bei Temperaturen von ungefähr 700 bis 900°, erregt mit Manganfunken, untersucht und den Tripletten $1\,S—2\,P$ und $1\,S—2\,P'$ des Manganspektrums entsprechend zwei Resonanzlinien aufgefunden. Es zeigt sich, daß mit wachsender Temperatur (größere Dampfspannung) die Intensität des Tripletts $1\,S—2\,P'$ viel stärker anwächst, während bei niedrigen Temperaturen nur das Triplett $1\,S—2\,P$ erscheint. Die auftretenden Resonanzlinien bestätigen die Serienanalyse des Manganspektrums von Catalan und beweisen nochmals, daß der Grundzustand des Manganatoms ein $1\,S$-Niveau ist.

Durch Entwirrung des spektroskopischen Materials und durch die Einordnung der Linien der Elemente in Serienschemata, das jetzt zum größten Teil bei allen Elementen schon gelungen ist, können wir mit größerer oder kleinerer Wahrscheinlichkeit auch die Grundzustände der unerregten Atome als bekannt voraussetzen.

In vielen Fällen, und leider gerade meistens bei den Elementen mit den kompliziertesten Spektren, fehlt es jedoch an direkten experimentellen Beweisen der Richtigkeit dieser Einordnung und des davon erschlossenen Grundzustandes.

Die Auffindung der Absorptionslinien und die optische Erregung der Linienresonanz, die uns darüber Aufschluß geben können, stoßen gerade bei den Metallen mit hoher Schmelz- und Siedetemperatur und kleinen Dampfdrucken auf große Schwierigkeiten; deshalb sind derartige Versuche nur bei einer relativ geringen Anzahl von Metallen durchgeführt. Vor allem sind hier die Arbeiten von Grotrian* (Absorption in Dämpfen von Cu, Ag, Tl, In, Pb, Zn, Bi, Sb, Mn), Terenin** (optische Anregung der Resonanzlinien von Cd, Bi, Tl, Pb, H) und Kapuściński*** (optische Anregung der Resonanzlinien von Ag) zu nennen.

Es lag darum der Gedanke nahe, die optische Methode auf eine größere Anzahl Metalle der IV. bis VI. Periode mit den kompliziertesten Spektren,

---

* W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922; **18**, 169, 1923.
** A. Terenin, ebenda **31**, 26, 1925.
*** W. Kapuściński, Bull. Acad. Pol. 1929, S. 284.

auszudehnen. Als erstes wurde Mangan in Angriff genommen, dessen Spektrum zuerst von Catalan* gedeutet und in das Serienschema eingefügt ist.

Experimentelle Anordnung. Da wegen der hohen Schmelztemperatur des Mangans (1250°), bei der Quarz schon für einige Gase durchlässig ist, eine Hineindestillierung des Metalls in das Beobachtungsgefäß unmöglich ist, wurden einige ganz kleine Stückchen des Mangans (aus dem Inneren eines zerschlagenen reinen Manganstückes) einfach in das Gefäß hineingeworfen. Das Gefäß (ungefähr 5 cm langes und 3 cm weites Quarzröhrchen mit angeschmolzenen planparallelen Quarzfenstern) wurde vorher durch zehntägiges Ausglühen (im elektrischen Ofen, bei ungefähr 900°) bei beinahe dauerndem Evakuieren von okkludierten Gasen befreit. Nach dem Hineinwerfen des Mangans wurde es nochmals bis zum höchsten Vakuum ausgepumpt und durch vierstündiges Ausfrieren in flüssiger Luft von möglicherweise vorhandenen Quecksilberdämpfen befreit, und danach von der Hochvakuumleitung abgeschmolzen.

Das so vorbereitete Gefäß wurde in einen elektrischen Ofen, der mit Quarzfenstern versehen war und dessen Temperatur man mit Hilfe eines Thermoelements messen konnte, hineingebracht.

Als erregende Lichtquelle diente ein stark kondensierter Manganfunken, von dem mit Hilfe einer Quarzlinse ein schmales Bündel durch die planparallelen Fenster des Gefäßes geworfen wurde. Das dadurch erregte Resonanzlicht wurde in dazu senkrechter Richtung durch eine zweite Quarzlinse auf dem Spalt des Spektrographen gesammelt.

Ergebnisse. Schon die ersten Aufnahmen, die bei ungefähr 800° Ofentemperatur und 6 Stunden Expositionszeit mit einem kleinen Fuessschen Quarzspektrographen aufgenommen wurden, zeigen neben geringerem Streulicht deutlich zwei Fluoreszenzlinien. In den weiteren Aufnahmen gelang es, das Streulicht vollkommen zu eliminieren (was durch Kontrollaufnahmen bei kaltem Ofen bestätigt wurde), so daß auf den Platten neben dem vom Ofen emittierten kontinuierlichen Licht nur die Resonanzlinien erscheinen.

Wie schon gesagt, besteht das Resonanzspektrum aus zwei Linien, bei 4032 und 2798 Å.

Diese beiden Linien entsprechen den Tripletten $1\,S - 2\,{}^3P_{1,2,3}$ und $1\,S - 2\,{}^3P'_{1,2,3}$ der Catalanschen Einordnung ($\lambda = 4030{,}76$, $\lambda = 4033{,}07$, $\lambda = 4034{,}49$ und $\lambda = 2794{,}82$, $\lambda = 2798{,}27$, $\lambda = 2801{,}07$). Bei der kleinen Dispersion des verwendeten Spektrographen erscheinen die Komponenten

* M. Catalan, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **223**, 127, 1922.

nicht getrennt, sondern als eine einzelne Linie. Daß die beiden Resonanzlinien keine einfachen Linien sein können, zeigt schon die Tatsache, daß auch bei sehr engem Spalt die Linien ziemlich breit auf den Aufnahmen erscheinen. Bei dem Triplett $1\,S - 2\,P'$, wo die beiden langwelligeren Komponenten nur einen Abstand von 1,4 Å haben, überlagern sich diese Komponenten und die kurzwelligere Komponente erzeugt eine Art Abschattierung, die man auf den Platten deutlich sehen kann.

Die Untersuchung der Resonanzstrahlung bei verschiedenen Temperaturen des Ofens, also bei verschiedenen Dampfspannungen des Mangans,

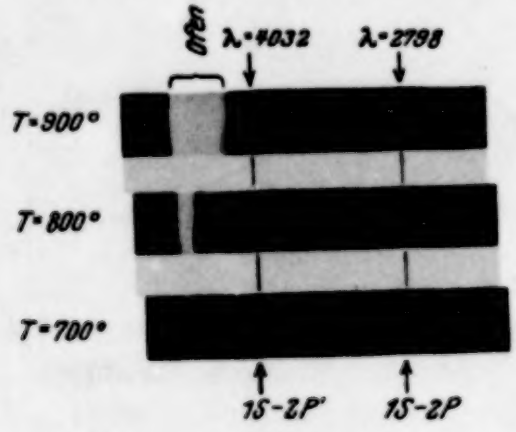


Fig. 1.

bringt eine bemerkenswerte Tatsache zutage. Die Fluoreszenz erscheint schon bei ungefähr 650° und ist bei dieser Temperatur ausschließlich durch das Triplett $1\,S - 2\,^3P$ vertreten. Bei Temperaturen über 700° erscheint auch $1\,S - 2\,^3P'$, bei 800° sind schon beide Tripletts gleich intensiv und bei 900° ist $1\,S - 2\,^3P'$ schon viel intensiver als $1\,S - 2\,^3P$, wie es aus den beigefügten Mikrophotometerkurven deutlich zu ersehen ist. Auch die totale Intensität der Fluoreszenz nimmt mit der Temperatur stark zu.

Für diese Änderung der Intensitätsverhältnisse könnte man zwei Erklärungen für möglich halten: entweder daß bei höheren Dampfdrucken die Reabsorption von $1\,S - 2\,^3P$ stärker zunimmt, oder auch daß die Wahrscheinlichkeiten der Erregung nach den P- und P'-Niveaus nicht gleich sind und ihr Verhältnis sich mit der Spannung des erregten Dampfes ändert.

Da an eine Reabsorption in so starkem Maße in einer einige Millimeter dicken Gasschicht bei den vorhandenen geringen Dampfspannungen kaum zu glauben ist, bleibt wohl nur die zweite Möglichkeit übrig, daß mit wachsendem Dampfdruck der Zustand P' von den erregten Atomen vorgezogen wird.

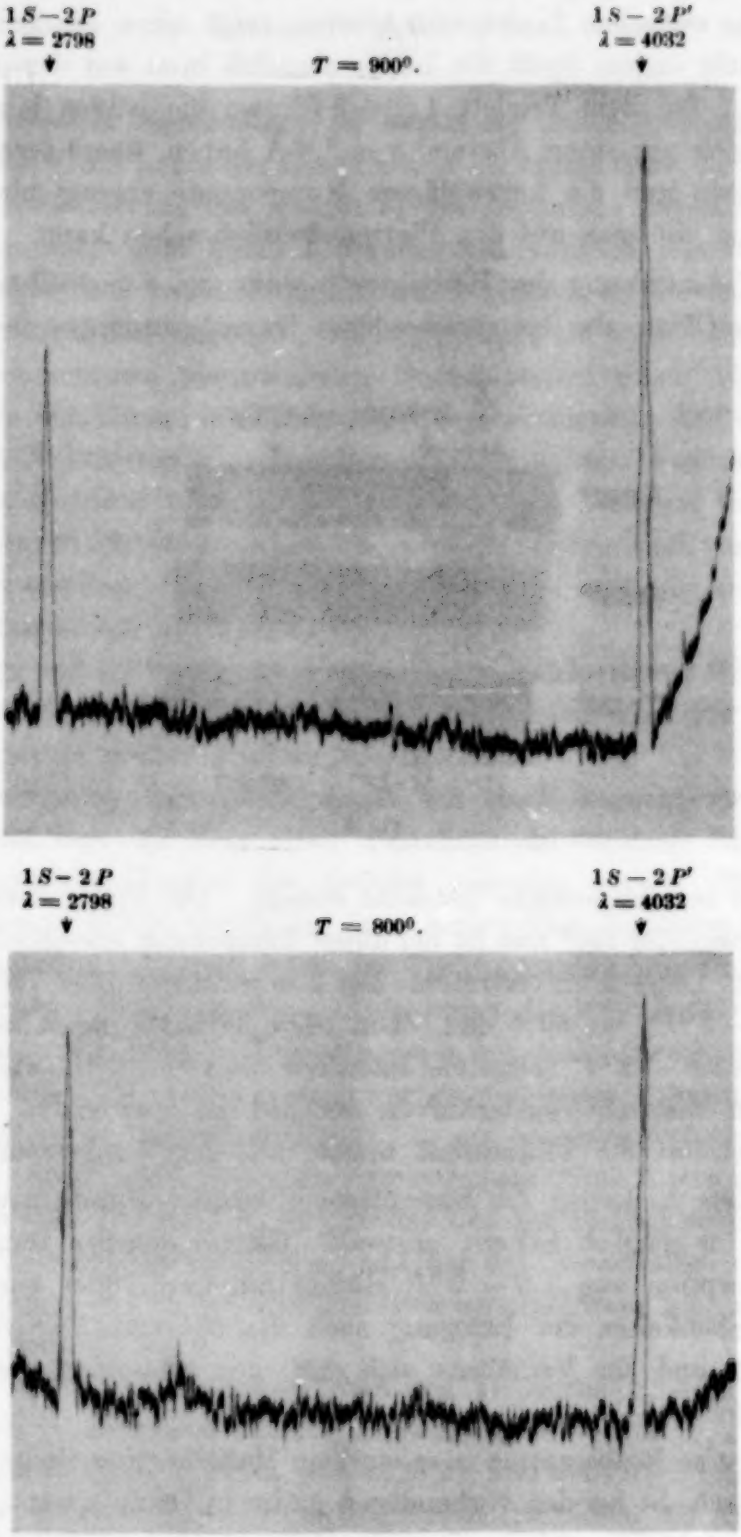


Fig. 2.

Das Auftreten der erwähnten Resonanzlinien des Mangans bestätigt also die Einordnung von Catalan* und beweist nochmals, daß der Grundzustand des unerregten Manganatoms ein $1\,S$-Niveau ist.

Nach Catalans Einordnung wären in der Resonanzfluoreszenz noch die Linien $1\,S - 2\,p_2$ und $1\,S - 2\,p_3$ zu erwarten ($\lambda = 5394{,}7$ und $\lambda = 5432{,}6$). Ob sie wirklich in der Resonanzstrahlung vorhanden sind,

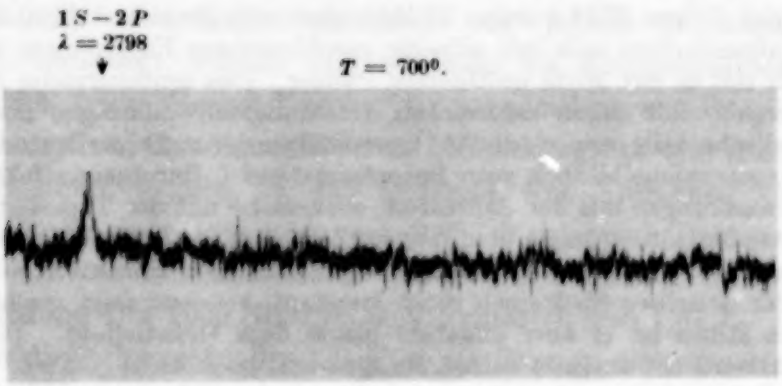


Fig. 2.

entzieht sich in der vorliegenden Arbeit der Beobachtung, denn die erwähnten Linien fallen in das Gebiet des von dem Ofen emittierten Lichtes, das man niemals vollständig eliminieren kann. Durch Anwendung größerer Dispersion kann man jedoch hoffen, die Linien auf diesem kontinuierlichen Untergrund zu erkennen, und eine diesbezügliche Arbeit, die auch die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Triplettkomponenten in der Resonanz aufdecken würde, wird nächstens ausgeführt.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die Anregung zu dieser Arbeit und für die fortwährende Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch der wissenschaftlichen Abteilung des Unterrichtsministeriums, deren Stipendium mir den Aufenthalt im hiesigen Institut ermöglichte, bin ich zu Dank verpflichtet.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität, Juni 1930.

* M. Catalan, l. c.

Über Schwankungen und Barometereffekt der kosmischen Ultrastrahlung im Meeresniveau.

Von **E. Steinke** in Königsberg i. Pr.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Während des Jahres 1929 wurden 20 Meßreihen mit insgesamt 3500 Registrierstunden aufgenommen teils mit allseitig geschlossenem Eisenpanzer von 12 cm Dicke, teils mit in der Mitte geöffnetem Panzer. Das umfangreiche Registriermaterial ergab, daß neben zahlreichen Strahlungsschwankungen noch andere teils periodische teils unperiodische Intensitätsänderungen auftraten, nämlich Schwankungen spiegelbildlich zum Barometerstand („Barometereffekt"), periodische Schwankungen mit der Jahreszeit, ebensolche mit der Tageszeit, unregelmäßige Intensitätsänderungen über längere Zeiträume aus unbekannter Ursache, endlich periodische Schwankungen nach Sternzeit. Der Barometereffekt bleibt während der einzelnen Meßreihen nicht konstant, sondern zeigt große Schwankungen, im Mittel ist er aber ungefähr gleich dem Höheneffekt. Die Gründe für das Auftreten der anderen Schwankungen sind noch nicht geklärt. Die sternzeitlichen Schwankungen beweisen den kosmischen Ursprung der Strahlung und die Existenz besonderer Emissionszentren.

Die vorliegenden Untersuchungen über die Intensitätsänderungen der kosmischen Ultrastrahlung (bisher Hesssche Strahlung oder auch Höhenstrahlung genannt) verfolgten zunächst den Zweck, über das Wesen des „Barometereffekts" Klarheit zu erlangen. Das umfangreiche Registriermaterial ermöglichte es dann aber auch, über die sonstigen Schwankungen der Intensität weitere Angaben zu machen und daraus unter anderem wichtige Schlüsse über den Ursprung der Strahlung zu gewinnen.

Ein kurzer Bericht über das Registrierergebnis des ersten Halbjahres 1929 ist auf der Prager Physikertagung gegeben worden*. Eine ausführliche Darstellung für das gesamte Jahr mit allem Zahlenmaterial erfolgt demnächst in den Schriften der Königsberger Gelehrtengesellschaft.

Als Beobachtungsort wurde die aus früheren Messungen des Verfassers** bekannte Baracke auf dem Gelände des I. Physikalischen Instituts in Königsberg i. Pr. (Meeresniveau) gewählt. Hierbei mußte die gegenüber einer Aufstellung in größerer Höhe erheblich geringere Intensität, besonders an *weicher* Strahlung in Kauf genommen werden, um möglichst andauernde Meßreihen zu erhalten. Während des Jahres 1929 konnten insgesamt 20 Meßreihen von durchschnittlich 10 Tagen Dauer (3500 Registrierstunden) aufgenommen werden. Dabei wurden zwei Arten von Registrierungen durchgeführt: die eine mit allseitig geschlossenem Eisen-

* E. Steinke, Phys. ZS. **30**, 767, 1929.
** E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

panzer von 12 cm Dicke, die andere mit einer in der Mitte $\pm 29^0$ zum senkrechten Einfall freien Öffnung. Im ersteren Falle war also die gesamte Strahlung durch 12 cm Eisen gefiltert, im anderen die in der Mitte durchtretende nur durch das 7 mm dicke Stahlgefäß.

Als Registrierapparatur kam die aus früheren Arbeiten des Verfassers* bekannte Hochdruckionisationsapparatur (40 Atm. Kohlensäure als Füllgas) zur Benutzung. Die Registriermethode war jedoch gegenüber früher wesentlich verbessert worden und nunmehr als Kompensationsmethode durchgebildet (siehe Prager Vortrag**). Außerdem war ihre Kapazität durch gedrängteren Zusammenbau von Ionisationsgefäß und Elektrometer etwas verkleinert worden, so daß nunmehr eine Aufladung von einem Millivolt/Minute einer Ionisation von 0,086 J entsprach (früher 0,126 J). Bei der benutzten Summationszeit von $t = 51{,}5$ Minuten entsprach also einer Aufladung von 1000 Millivolt eine Ionisation von 1,67 J. Der Restgang (einschließlich eventueller Aktivität des Panzers) betrug nach früheren Messungen 0,20 J, dazu kamen noch 0,04 J nicht absorbierter Umgebungsstrahlung, also insgesamt 0,24 J oder 144 mV/t. Von der Gesamtionisation von etwa 1000 mV/t entfielen also rund 85% auf die zu untersuchende Strahlung.

Die Meßgenauigkeit der einzelnen Stundenwerte ergab sich aus den Beobachtungen zu etwa 1,2%. Sie war nicht etwa durch die Ausmeßgenauigkeit des Elektrometerausschlages bedingt, sondern durch den Ionisationsvorgang. Nicht nur die α-Strahlung des Restganges bewirkte diese Schwankung (wie z. B. bei der Normaldruckapparatur aus der Arbeit des Verfassers***, sondern auch die statistischen Schwankungen der Höhenstrahlungsimpulse machten sich darin bemerkbar ****.

---

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

** E. Steinke, Phys. ZS. **30**, 767, 1929.

*** ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

**** Bei einem Inhalt von $1^3/_4$ Liter ergab sich für die vorliegende Apparatur eine Gesamtoberfläche von etwa 700 qcm, von der man etwa 350 qcm als bestrahlt betrachten kann. Rechnet man nach Bothe und Kolhörster für das Meeresniveau mit dem Auftreffen von $1/_{100}$ Teilchen pro Quadratzentimeter und Sekunde (ganz gleichgültig, ob diese sekundären oder primären Ursprungs sind), so ergibt das bei 51,5 Minuten Summationsdauer rund 10000 Einzelereignisse, also eine mittlere Schwankung von 1%. Diese statistischen Schwankungen bilden also für die vorliegende Meßapparatur bestimmter Größe eine nicht überschreitbare natürliche Grenze. Erst die große Hoffmannsche Hochdruckapparatur vermochte wegen ihres größeren Volumens geringere prozentuale Schwankungen zu erzielen, aber auch in Muottas-Muraigl soll nach den Angaben von F. Lindholm die mittlere Schwankung noch $\pm 1\%$ betragen. (G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beiträge z. Geophys. **20**, 12, 1928. Beobachtungstabelle, mittlere Fehler.)

Die statistische Verwertung des umfangreichen Registriermaterials zeigte nun, daß neben diesen zufälligen Strahlungsschwankungen noch andere teils periodische, teils unperiodische Intensitätsänderungen auftreten, die sich teilweise nur schwer voneinander trennen lassen. Es sind dies die Schwankungen spiegelbildlich zum Barometerstand (kurz als „Barometereffekt" bezeichnet), periodische Schwankungen mit der Jahreszeit, ebensolche mit der Tageszeit, unregelmäßige Intensitätsänderungen über längere Zeiträume aus unbekannter Ursache (Zeitdauer mehrere Stunden bis zu mehreren Tagen) und endlich periodische Schwankungen nach Sternzeit. Sämtliche letztgenannten markieren sich einwandfrei erst nach Reduktion auf gleichen Barometerstand; deshalb war es notwendig, den Barometereffekt möglichst genau zu kennen.

Es zeigte sich nun überraschenderweise, daß dieses nicht ohne weiteres möglich war.

Zur exakten Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Strahlungsintensität und Luftdruck wurde die von Corlin* vorgeschlagene Korre-

Tabelle 1. Barometereffekt.

Abschirmung	Meßreihe	Datum	Stunden	Korrelation	$\frac{\Delta J}{J}$ pro mm Hg in Promille	
12 cm Fe	1	22.—28. I.	124	$-0{,}38 \pm 0{,}08$	$2{,}68 \pm 0{,}70$	$2{,}03\,‰$
	4	13.—15. III.	68	$-0{,}42 \pm 0{,}10$	$1{,}32 \pm 0{,}32$	
	8	29. IV.—8. V.	132	$-0{,}61 \pm 0{,}05$	$1{,}86 \pm 0{,}17$	
	10	27. V.—7. VI.	148	$-0{,}46 \pm 0{,}07$	$1{,}66 \pm 0{,}23$	
	12	19.—28. VI.	146	$-0{,}63 \pm 0{,}05$	$1{,}79 \pm 0{,}14$	
	13	7.—21. VII.	314	$-0{,}48 \pm 0{,}04$	$2{,}19 \pm 0{,}20$	
	15	5.—20. VIII.	240	—	—	
	17	16. X.—24. XI.	281	$-0{,}48 \pm 0{,}05$	$2{,}02 \pm 0{,}19$	
	19	7.—15. XII.	159	$-0{,}59 \pm 0{,}05$	$2{,}68 \pm 0{,}22$	
$\pm 29^0$ frei, sonst 12 cm Fe	2	1.—6. u. 10. II.	123	$-0{,}63 \pm 0{,}06$	$2{,}76 \pm 0{,}25$	$2{,}73\,‰$
	5	20.—27. III.	145	$-0{,}62 \pm 0{,}05$	$2{,}66 \pm 0{,}23$	
	6	16.—21. IV.	108	$-0{,}86 \pm 0{,}03$	$2{,}70 \pm 0{,}09$	
	7	22.—28. IV.	104	$-0{,}66 \pm 0{,}06$	$2{,}85 \pm 0{,}24$	
	9	10.—26. V.	195	$-0{,}37 \pm 0{,}06$	$1{,}76 \pm 0{,}30$	
	11	7.—17. VI.	177	$-0{,}69 \pm 0{,}04$	$2{,}41 \pm 0{,}14$	
	14	22. VII.—5. VIII.	298	$-0{,}60 \pm 0{,}04$	$2{,}49 \pm 0{,}15$	
	16	5.—16. X.	227	$-0{,}66 \pm 0{,}04$	$3{,}05 \pm 0{,}17$	
	18	25. XI.—6. XII.	208	$-0{,}63 \pm 0{,}04$	$2{,}87 \pm 0{,}19$	
	20	16.—24. XII.	185	$-0{,}65 \pm 0{,}04$	$2{,}86 \pm 0{,}17$	
Dagegen Normaldruckapparatur: $\pm 33^0$ frei, sonst 20 cm Pb		13.—25. XI. 1926	220	$-0{,}81 \pm 0{,}023$	$4{,}9 \pm 0{,}14$	

* A. Corlin, ZS. f. Phys. **50**, 808, 1928.

lationsrechnung für sämtliche Einzelwerte jeder Meßreihe durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 enthalten. Danach bleibt der Barometereffekt scheinbar nicht konstant, sondern variiert stark von Meßreihe zu Meßreihe (von 1,32 bis 2,68‰/mm Hg für die geschlossene und 1,76 bis 3,05‰/mm Hg für die teilweise geöffnete Apparatur). Ich habe darauf in meinem Prager Vortrag ganz besonders hingewiesen, und schon kurz vorher hat Lindholm* aus seinen Registrierungen mit der Hoffmannschen Apparatur auf Muottas-Muraigl ein ähnliches Resultat gefunden und auch eine Erklärung dafür zu geben versucht, dahingehend, daß der Schwächungseffekt von der Schichtung der Luft abhängen sollte. Nach Ansicht des Verfassers dürfte jedoch der Grund darin liegen, daß die anderen

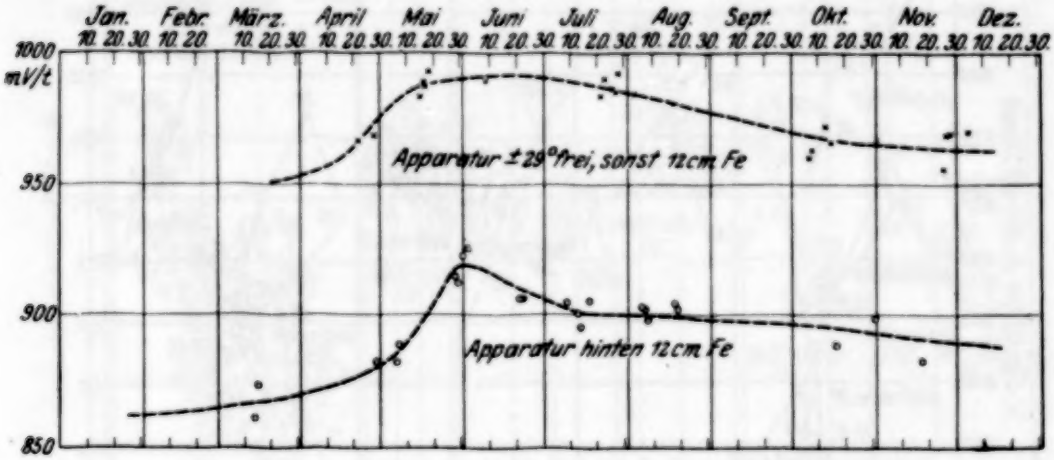


Fig. 1.

Zusammenhang zwischen Strahlung und Jahreszeit (1929) für $b = 758$ bis 762 mm.

Schwankungen oft mehrmals größer sind als der Barometereffekt und diesen mitunter völlig verdecken, ja ins Gegenteil umkehren können. Um dies deutlicher hervortreten zu lassen, seien hier mehrere Arten der statistischen Verwertung des Zahlenmaterials dargestellt.

Fig. 1 soll einen vorläufigen Überblick über die Jahreskurve der Strahlungsänderung geben. Sie ist unabhängig vom Barometereffekt so gewonnen, daß dazu nur die Tage eingetragen sind, an denen die Barometertagesmittel zwischen 758,0 und 762,0 mm schwankten, d. h. praktisch in erster Annäherung als konstant angesehen werden konnten. Es ist bei beiden Kurven eine Jahresschwankung von mehreren Prozenten zu erkennen mit einem ausgesprochenen Maximum im Mai/Juni. Der Verlauf ist noch

* F. Lindholm, Gerlands Beiträge z. Geophys. **22**, 141, 1929.

zu ungewiß, um eine Reduktion auf einen mittleren Jahreswert als lohnend erscheinen zu lassen*.

Immerhin ist beachtlich, daß schon im Verlauf einiger Tage Änderungen von einigen Prozenten auftreten können, also ebenso große wie erst bei einer relativ starken Barometeränderung. Eine Bestimmung des Barometereffekts in solch einem Gebiet dürfte also stark fehlerhaft werden.

Ähnlich wirkt sich der Einfluß der unregelmäßigen Intensitätsschwankungen unbekannter Ursache auf den Barometereffekt aus. Diese Intensitätsänderungen kann man besonders deutlich bei der Bildung der Tagesmittel verfolgen.

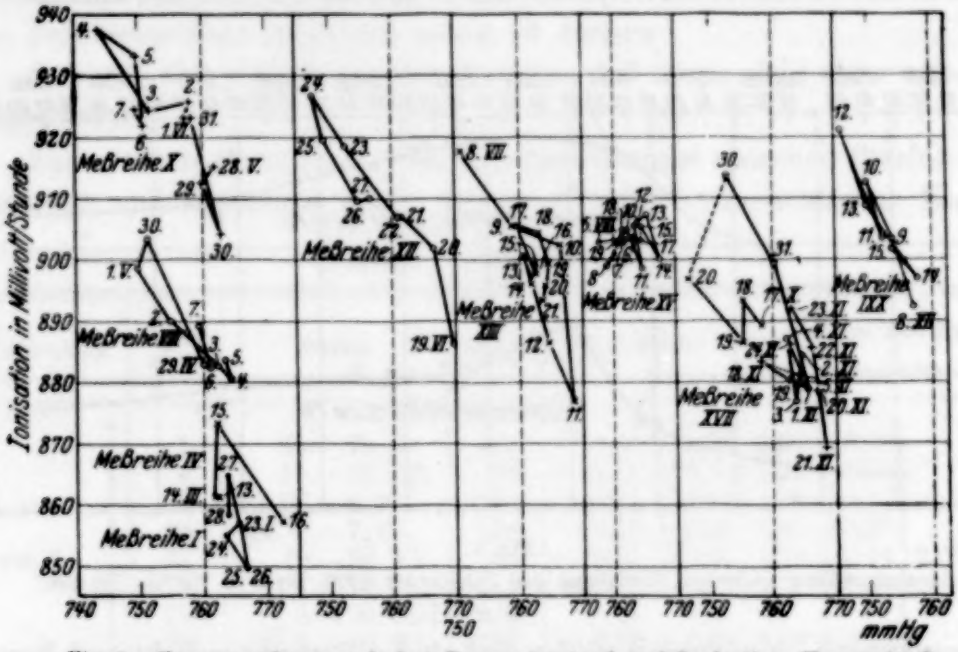


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Barometerstand und Ionisation (Tagesmittel) Apparatur hinter allseitig 12 cm Fe.

In Fig. 2 und 3 sind die Tagesmittel der Ionisation in Abhängigkeit von den Tagesmitteln des Barometereffekts gezeichnet. Da nur solche Tagesmittel aufgenommen sind, die aus mindestens acht Einzelmessungen gebildet wurden und demnach diese Werte eine Genauigkeit von 2 bis 3‰ besitzen, erwartet man eine besonders gute Markierung des Barometereffekts (geradlinigen Zusammenhang zwischen Ionisation und Barometer, konstante Neigung). Diese Erwartung wird durch die Messungen nicht bestätigt. In manchen Meßreihen liegen die Punkte annähernd auf einer

* Lindholm hat aus seinen Registrierungen in Muottas ebenfalls auf einen Jahresgang geschlossen mit einer Amplitude von 3% und einem Maximum im Winter und Herbst, Minimum im März.

Geraden, aber in manchen fallen einzelne Tagesmittelwerte stark heraus, und die hindurchgelegten Geraden weichen in den Neigungen erheblich untereinander ab.

Legt man sich nun die Frage vor: gibt es einen einheitlichen konstanten Barometereffekt und wird er nur verdeckt durch Schwankungen anderer Art oder variiert auch der eigentliche Barometereffekt?, so kann man über die Beantwortung verschiedener Meinung sein (siehe z. B. die Ansicht von Lindholm). Verfasser möchte sich zunächst auf den Standpunkt eines einheitlichen Barometereffekts stellen und die Gründe für das scheinbare Variieren des Barometereffekts den Schwankungen anderer Art zu-

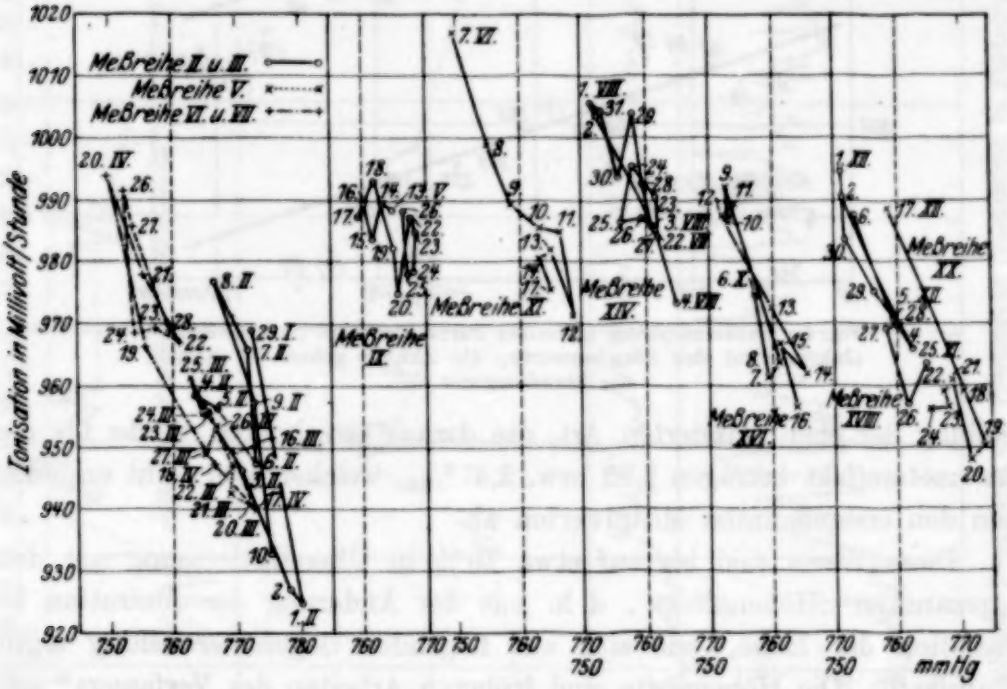


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Barometerstand und Ionisation (Tagesmittel) Apparatur ± 29° frei, sonst 12 cm Fe.

schreiben, die sich besonders deutlich in den Tagesmitteln zeigen und auf die weiter unten näher eingegangen werden soll.

Die Größe dieses einheitlichen Barometereffekts ergibt sich dann durch Mittelung aus den 20 Meßreihen (entsprechend der errechneten Genauigkeit) zu 2,03 bzw. 2,73 $^0/_{00}$ für die Messungen mit allseitig geschlossenem bzw. mit teilweise geöffnetem Panzer und zu 8,9 $^0/_{00}$ für die Mehreinstrahlung.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß eine einfache Zusammenfassung sämtlicher Werte für das ganze Jahr und Einteilung nach Klassen entsprechend den verschiedenen Barometerständen nicht zu gleichem Resultat führt, weil hier nicht zu jeder Jahreszeit der Barometerstand

sämtliche Werte angenommen hat und deshalb nicht in jedem Barometerintervall dieselbe Anzahl von Werten aus jedem Zeitintervall enthalten ist. Verfasser hält deshalb den von ihm gewählten Weg für richtiger, obwohl man auch gegen ihn Bedenken vorbringen kann. Fig. 4 enthält die Dar-

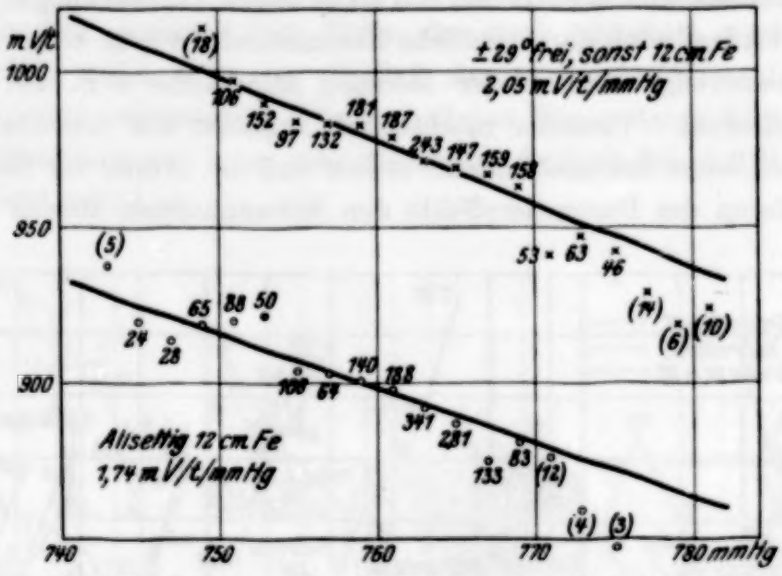


Fig. 4. Zusammenhang zwischen Barometerstand und Ionisation (Jahresmittel der Stundenwerte; die Zahlen geben die Anzahl der Stundenwerte an).

stellung der eben skizzierten Art, die daraus errechneten Werte für den Barometereffekt betragen 2,32 bzw. 2,47‰, weichen also recht erheblich von den erstgenannten Mittelwerten ab.

Diese Werte sind bis auf etwa 20% in Übereinstimmung mit dem sogenannten „Höheneffekt", d. h. mit der Änderung der Ionisation bei Variation der Höhe, wie sich aus folgender Gegenüberstellung ergibt (Tabelle 2). Die Höhenwerte sind früheren Arbeiten des Verfassers* entnommen. Demnach möchte Verfasser nunmehr den Barometereffekt im Mittel als Absorptionseffekt deuten und die Variation den Schwankungen anderer Art zuschreiben**.

* Siehe dazu die Bemerkungen von W. Kaufmann, ZS. f. Phys. **59**, 573, 1930. Beobachtungen im Meeresniveau sind deshalb besonders ungünstig für einen solchen Versuch, weil gerade hier infolge des praktischen Verschwindens der weichen Komponente selbst die logarithmische Auftragung der Intensitätskurve einen Knick zeigt (siehe E. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 187, 1929). Infolgedessen ergibt eine Extrapolation nur aus Werten größerer Höhe unrichtige Werte. Die Interpolation konnte mit Hilfe der Wasserversenkmessungen des Verfassers für die allseitig abgeschirmte Apparatur vorgenommen werden, für die Messungen mit teilweise geöffnetem Panzer wurde dann eine entsprechende Korrektion angebracht.

** E. Steinke, ZS. f. Phys, **48**, 647, 1928; **58**, 183, 1929.

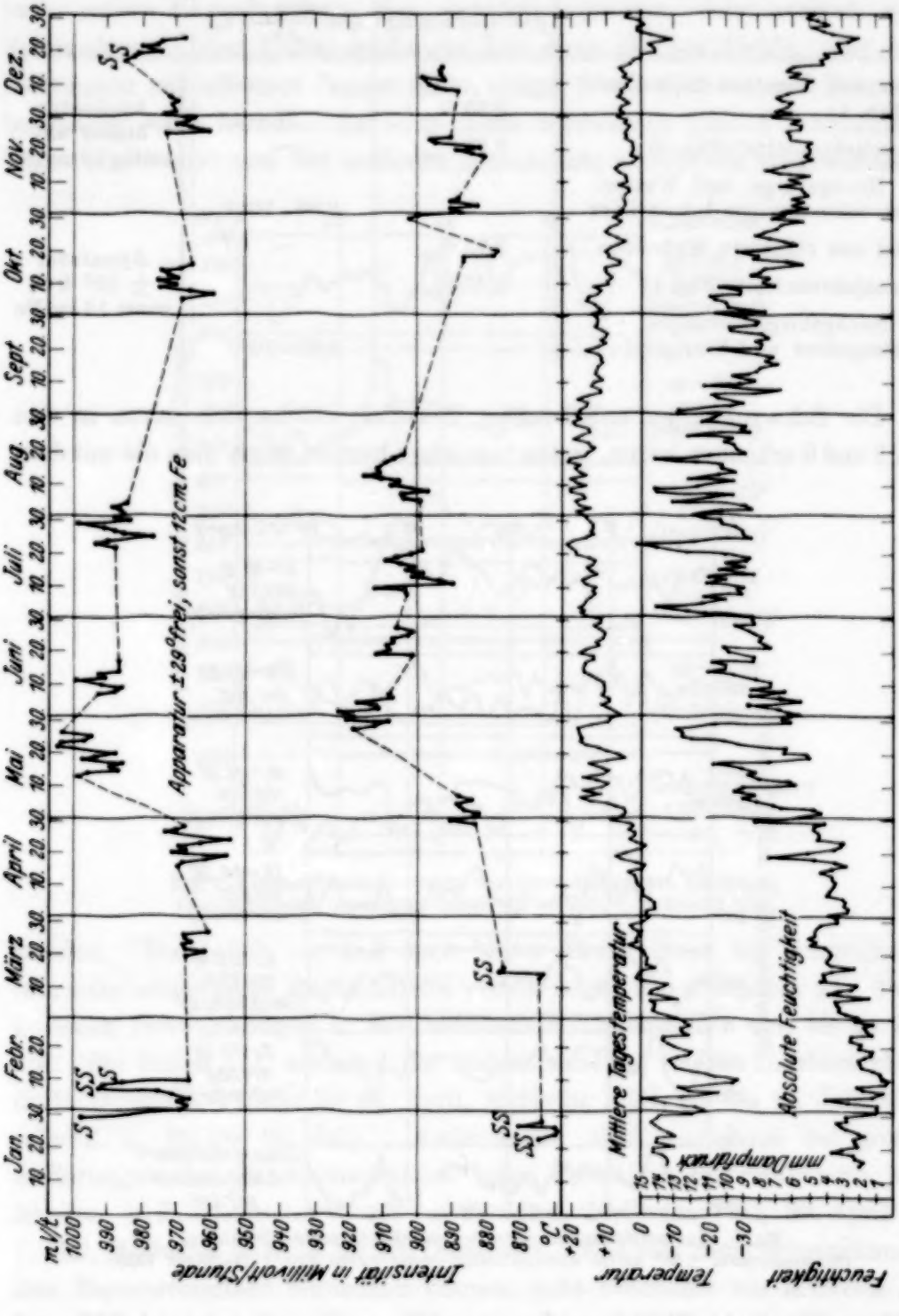


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Strahlung, Temperatur und Feuchtigkeit (Tagesmittel in Abhängigkeit von der Jahreszeit), 1929.

Tabelle 2.

	Barometereffekt $\beta = \frac{\Delta J}{J} / \text{mm Hg}$	Höheneffekt $\eta = \frac{\Delta \log J}{\Delta b} \cdot 2{,}3$	
Mittel aus einzelnen Meßreihen (Tab. 1)	2,03 ‰	—.	Apparatur hinter allseitig 12 cm Fe
Gesamtjahresmittel (Fig. 4) . . .	2,32 ‰	—	
Aus Hochgebirgs- und Wasserversenkmessungen interpoliert	—	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	
Mittel aus einzelnen Meßreihen .	2,73 ‰	—	Apparatur $\pm 29^0$ frei, sonst 12 cm Fe
Gesamtjahresmittel (Fig. 4) . .	2,47 ‰	—	
Aus Hochgebirgsmessungen extrapoliert und korrigiert . .		$2{,}92 \cdot 10^{-3}$	

Die Schwankungen unbekannter Ursache, welche sich schon in den Fig. 2 und 3 erkennen lassen, treten besonders hervor, wenn man die mit dem

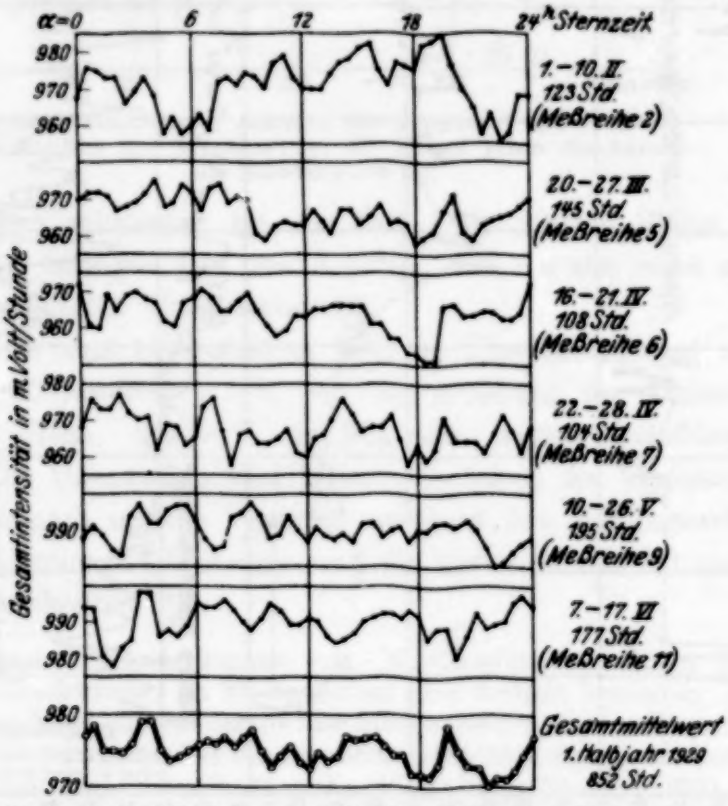


Fig. 6. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung (Meeresniveau, $\pm 29^0$ keine Abschirmung, sonst 12 cm Fe), I. Halbjahr 1929.

mittleren Barometereffekt korrigierten auf Normalbarometerstand (760 mm) reduzierten Tagesmittel bildet. Dies ist in Fig. 5 geschehen, die nunmehr

auch eingehenderen Aufschluß über die Änderung mit der Jahreszeit gibt. Sowohl die Meßreihen mit offenem als auch geschlossenem Panzer (obere bzw. untere Kurve) zeigen den ungefähr gleichen Jahresverlauf und Schwankungen der Tagesmittelwerte von etwa gleicher Größe. Bei den Messungen mit offenem Panzer fallen einige Werte (Januar und Februar) besonders stark heraus. Es sind dieses Schneetage (mit S bezeichnet). Diese Werte sind von der weiteren Berechnung absichtlich ausgeschlossen

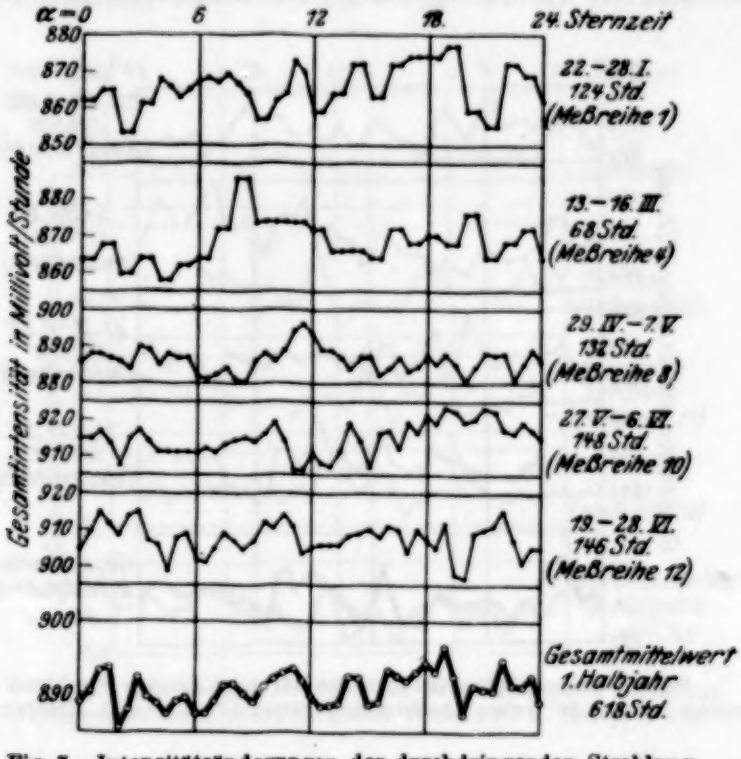


Fig. 7. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung (Meeresniveau, Apparatur hinter 12 cm Fe), I. Halbjahr 1929.

worden. Beachtlich ist, daß auch hinter 12 cm Eisen der Schneeinfluß (normale mitgeführte Radioaktivität) wohl noch eben erkennbar ist. Sonst kommen Schwankungen in den reduzierten Tagesmitteln von bis zu 2% vor. Sie treten auf, während der Barometerstand relativ konstant bleibt (z. B. Meßreihe VI, 24. bis 26. April, Meßreihe XIII, 10. bis 11. Juli, Meßreihe XIV, 25. bis 30. Juli). Andererseits sind manchmal bei großen Änderungen des Barometerstandes keine derartigen Schwankungen vorhanden, z. B. Meßreihe V, 19. bis 27. März, Meßreihe VIII, 29. April bis 7. Mai, Meßreihe XIX, 9. bis 13. Dezember. Wie sehr diese Schwankungen den Barometereffekt verdecken können, geht besonders aus Meßreihe XV hervor, wo infolge dieser Änderungen ein Barometereffekt überhaupt nicht feststellbar ist (vgl. hierzu auch Fig. 2 und 3).

Woher diese Schwankungen auftreten, hat sich noch nicht feststellen lassen. Der Jahresgang ist ja ähnlich dem Gang der Feuchtigkeit und der Temperatur, wie Fig. 5 zeigt, so daß eventuell durch Veränderung der Feuchtigkeit und Veränderung der Streustrahlung die Intensitätsänderungen hervorgerufen sein könnten. Bei den einzelnen Tageswerten ist jedoch, wie Rechnungen zeigen, ein solcher Zusammenhang nicht ohne weiteres erkennbar, und es muß noch die Frage offen bleiben, ob es sich hierbei um Änderungen der Primärstrahlung oder um solche der Streustrahlung

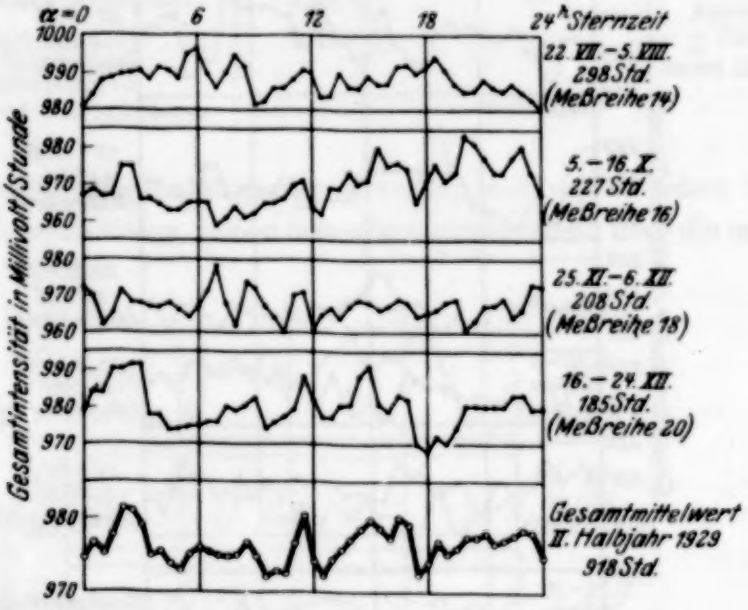


Fig. 8. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung (Meeresniveau, ± 29° keine Abschirmung, sonst 12 cm Fe), II. Halbjahr 1929.

handelt. In letzterem Falle könnte man auch mit Lindholm an eine Variation der Schwächung durch Änderung der Luftschichtung denken. Allerdings ist dabei beachtlich, daß auch Messungen hinter vollkommen geschlossenem Panzer diese Schwankungen zeigen.

Ein Zusammenhang zwischen diesen Schwankungen und erdmagnetischen Störungen konnte, wenigstens soweit Material über größere erdmagnetische Störungen hierseits bekannt war, nicht festgestellt werden. Es können deshalb erst weitere Feststellungen möglichst mit mehreren Apparaten über die Ursache dieser Schwankungen Aufklärung bringen.

Vergleicht man den jetzt errechneten Barometereffekt mit früher beobachteten Werten, z. B. mit dem bei sehr hoher Korrelation gemessenen Wert der Normaldruckapparatur 1926 (siehe Tabelle 1), so ist dessen bedeutend größerer Wert gegenüber dem der jetzigen Apparatur und dem

mit ihr gemessenen Höhenwert beachtlich. Verfasser* hatte schon früher die Vermutung ausgesprochen, daß verschiedene Apparaturen verschiedene Spektralempfindlichkeit besitzen können, je nachdem, wieweit bei den einzelnen Apparaturen Sekundärstrahlen zur Unterstützung des Primäreffekts hinzugezogen sind und wieweit sie in dem betreffenden Ionisationsgefäß noch voll zur Geltung kommen können. Traf diese Annahme zu, dann war damit die Möglichkeit gegeben, die Ursache für die verschiedenen Forschungsergebnisse in bezug auf die sternzeitliche Periode

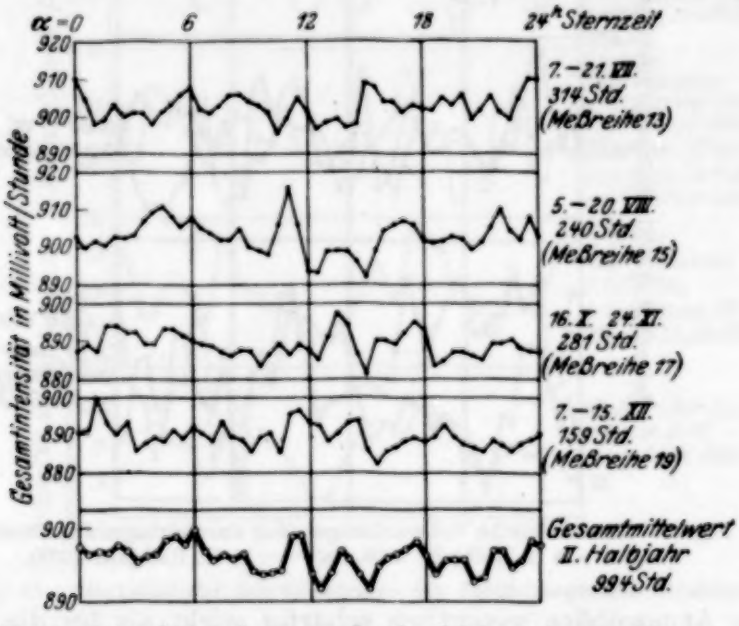


Fig. 9. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung (Meeresniveau, Apparatur hinter 12 cm Fe), II. Halbjahr 1929.

der Strahlungsschwankungen zu erkennen. Bekanntlich hatte man vor allem unter dem Einfluß der Hoffmann-Lindholmschen Präzisionsmessungen die Realität der von Kolhörster und v. Salis 1926 gefundenen Sternzeitperiode stark bezweifelt und Kolhörster selber z. B. hat in seiner Arbeit über das Wesen der Höhenstrahlung** seine damaligen Ergebnisse und die Möglichkeit einer erhöhten Emission von einigen Sternen nicht mehr erwähnt. Es ist das Verdienst Corlins***, darauf hingewiesen zu haben, daß die wenn auch nur noch sehr kleinen Schwankungen bei den Messungen des Verfassers 1926 nach Sternzeit mit den Beobachtungen

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 189, 1929.
** W. Bothe und W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 776, 1929.
*** A. Corlin, ZS. f. Phys. **50**, 808, 1928; siehe dazu auch die Bemerkungen in dem Prager Vortrag des Verfassers.

von Kolhörster übereinstimmen. Nun werden ja aber, wie Verfasser schon 1927 bemerkt hat, solche Schwankungen sich besonders in den weichen Bestandteilen der Strahlung zeigen, weil für sie die Ausblendung

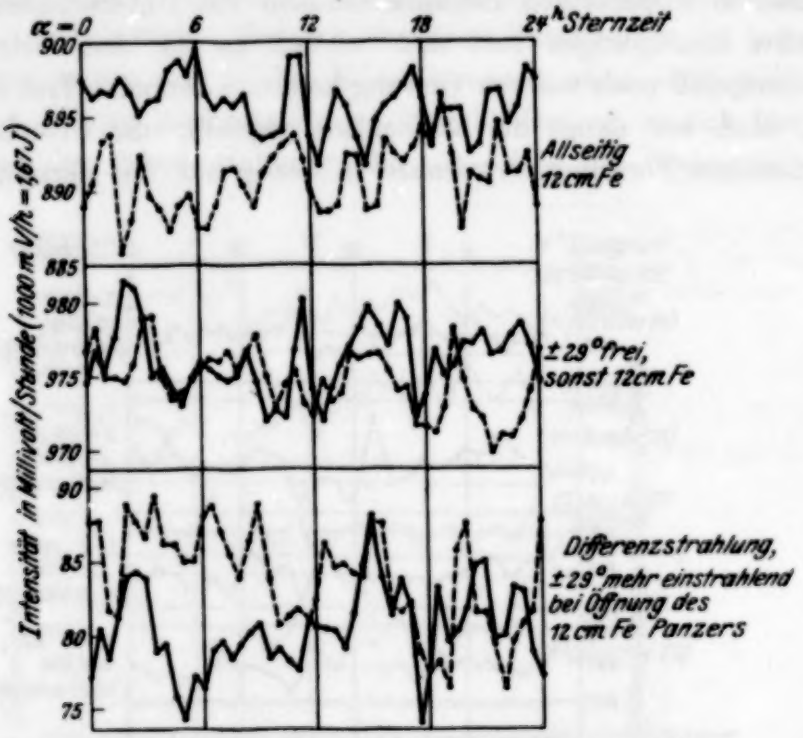


Fig. 10. Sternzeitliche Schwankungen der durchdringenden Strahlung (● ··· ● I. Halbjahr 1929, ×—— × II. Halbjahr 1929).

durch die Atmosphäre wesentlich schärfer wirkt als für die harten (ganz analog der Richtungsverteilung). Wenn solche verschiedene Spektralempfindlichkeit besteht, kann deshalb eine Apparatur trotz ihrer hohen Einzelmeßgenauigkeit wegen ihres schlechten Ansprechens auf weiche Strahlung eventuell die Schwankungen nicht mehr zeigen.

Aus diesen Überlegungen heraus wurden die Registrierungen planmäßig mit teilweise geöffnetem und völlig geschlossenem Panzer durchgeführt, um durch Differenzbildung die Schwankung der besonders weichen Mehreinstrahlung zu untersuchen. Der Barometereffekt für diese Mehreinstrahlung ergibt sich rechnerisch zu $8{,}9^0/_{00}$, also wesentlich größer als für die Gesamtstrahlung.) Die Fig. 6 bis 11 zeigen sämtliche Meßreihen nach Sternzeit geordnet. Tatsächlich ergeben nun die Registrierungen ebenso wie die des Jahres 1926 zwar sehr kleine, aber doch nach Sternzeit übereinstimmende Schwankungen der weichen Bestandteile der Strahlung.

Damit dürfte der endgültige Beweis für eine sternzeitliche Periode der Strahlungsschwankungen und damit für die kosmische Natur der

Strahlung gegeben sein. Dies Ergebnis erscheint deshalb besonders wichtig, weil, wie bereits erwähnt, in den letzten Jahren besondere Sterne als hervorragende Strahlungsquellen auf Grund gegenteiliger Messungen ausgeschieden

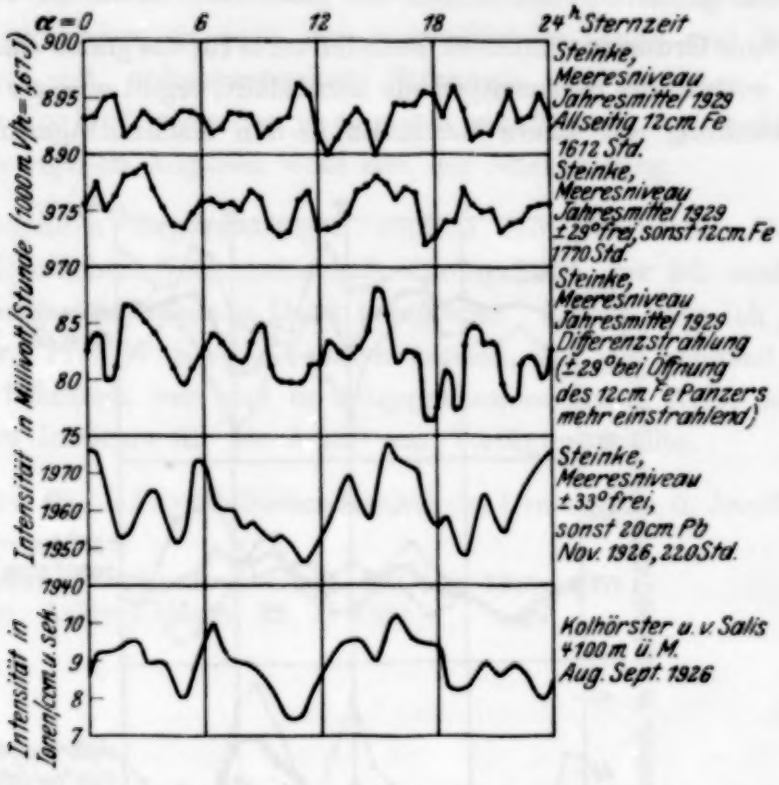


Fig. 11. Sternzeitliche Schwankungen der durchdringenden Strahlung.

waren und weil auch Millikan* den einwandfreien Beweis dafür gefunden zu haben glaubte, daß diese Strahlung im interstellaren Raum entstände.

---

* Millikans Veröffentlichung in der Phys. ZS. **31**, 241, 1930 muß deshalb wenigstens in den beiden von ihm allerdings als besonders wichtig betonten Punkten berichtigt werden, daß erstens der Beweis für das Entstehen der Strahlung im interstellaren Raum von ihm nicht als erbracht angesehen werden kann, weil die Messungen des Verfassers — zumindest für einen Teil der Strahlung — das Gegenteil beweisen; zweitens eine einwandfreie Restgangsbestimmung auch von Millikan nicht vorgenommen wurde, denn das, was in etwa 60 m Wasserversenktiefe als Restgang angesehen wurde, war noch zu einem Teil durch die kosmische Strahlung hervorgerufen, wie die Regenerschen Messungen zeigen, welcher die Strahlung bis 200 m Wasserversenktiefe verfolgt hat. Andererseits ist vom Verfasser schon im Jahre 1927 unter 1000 m Gestein und Abschirmung der eventuellen Gesteinsstrahlung durch Panzer eine solche einwandfreie Restgangsbestimmung vorgenommen worden (Albulatunnel). Die von Millikan vorgenommene Zuordnung der Strahlungsgruppen zu bestimmten Wellenlängen dürfte demnach auch noch auf schwachen Füßen stehen.

Die Frage, ob eventuell auch von der Sonne ein Teil der durchdringenden Strahlung käme, wird mit dem Augenblick wieder diskutabel, wo man die Möglichkeit einer korpuskularen Natur der Strahlung und ihre Ablenkung im Erdfeld in Betracht zieht (Bothe-Kolhörster).

Eine Ordnung sämtlicher Stundenwerte für das ganze Jahr nach Sonnenzeit, wo also die Sternzeitperiode herausfällt, ergibt eine gerade erkennbare Schwankung mit einem Maximum in den Nachmittagsstunden (Fig. 12).

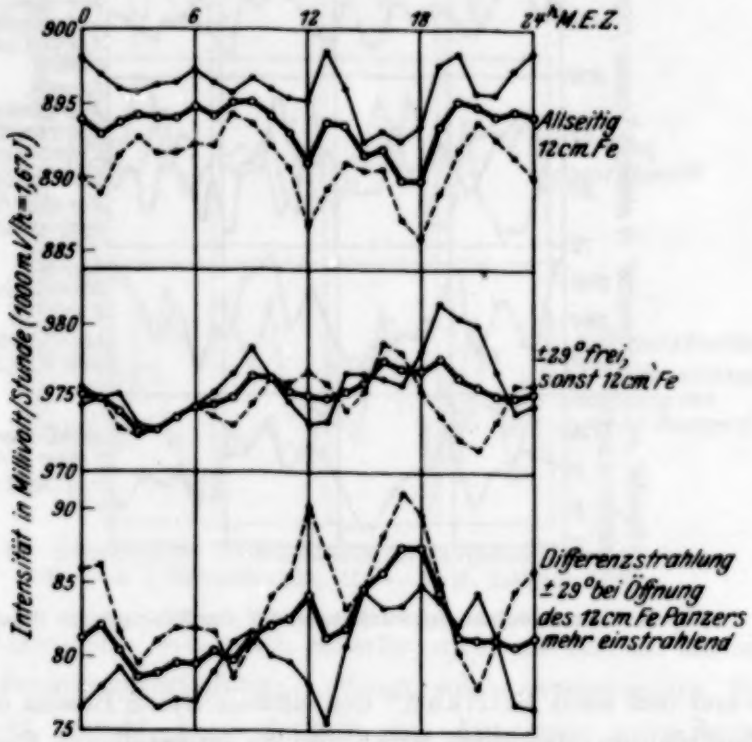


Fig. 12. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung (nach M. E. Z. aufgetragen), (● · · · ● I. Halbjahr 1929, ×——× II. Halbjahr 1929, ⊙——⊙ Jahresmittelwert).

Ob diese aber reell ist und sich wiederholt, können erst weitere Messungen zeigen, wobei noch nicht gesagt ist, daß sie primären Ursprungs ist. Es könnte ja auch durch die Sonnenstrahlung eine Veränderung der Luftschicht und dadurch Intensitätsänderungen der Streustrahlung hervorgerufen werden.

Zu der Frage nach der Natur der Strahlung möchte Verfasser nochmals betonen, daß er den Bothe-Kolhörsterschen Versuch, gerade weil er in dem reichlich komplizierten Übergangsgebiet Luft/Gold ausgeführt worden ist, noch nicht als beweisend für die korpuskulare Natur der primären Höhenstrahlung ansehen kann, besonders da nach den Störmerschen

Rechnungen* für eine Strahlung von etwa 10^9 Volt Energie der Ausschließungsraum noch rund 20000 km Durchmesser haben müßte, also durchaus noch vergleichbar wäre mit den Erddimensionen. Es wären demnach in der Intensitätsverteilung der kosmischen Strahlung auf der Erde starke Schwankungen nach der magnetischen Länge und Breite und überhaupt mit erdmagnetischen Störungen zu erwarten. Die Messungen von Corlin** scheinen ja so etwas anzudeuten, doch bedürfen sie nach seinen eigenen Angaben wohl erst der Nachprüfung.

Die vorliegenden Registrierungen wurden mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Notgemeinschaft durchgeführt, der ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank ausspreche. Ferner habe ich ganz besonders Herrn Prof. W. Kaufmann zu danken, der mir jederzeit mit Rat und Tat behilflich war und in entgegenkommendster Weise Mittel und Räume des Instituts für die Arbeit zur Verfügung stellte.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut der Universität, 6. Juni 1930.

---

* N. Störmer, Die Naturwissensch. **33**, 649, 1929.
** A. Corlin, Arkiv f. Math. **22**, 1, 1930.

Lithiumähnliche Spektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, C IV, N V und O VI.

Von **Bengt Edlén** und **Algot Ericson** † in Uppsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1930.)

Unter den Ergebnissen einer Untersuchung der Vakuumfunkenspektren im extremen Ultraviolett nach schon beschriebenen Methoden wird jetzt die Reihe von lithiumähnlichen Dublettspektren der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff mitgeteilt. Für den Grundterm $2\,^2S_{1/2}$ sind folgende Werte erhalten: C IV 520 220, N V 789 591 und O VI 1 114 206. Sie entsprechen den Ionisationspotentialen C IV 64,190, N V 97,428 und O VI 137,482 Volt. In einer Tabelle werden die Termwerte der ganzen Reihe Li I, Be II, B III, C IV, N V und O VI verglichen.

In kürzlich publizierten Arbeiten von Algot Ericson und dem Verfasser konnten die beiden ersten Reihen homologer Spektren H I, He II, Li III, Be IV* ... und He I, Li II, Be III** ... bis 4 Be verfolgt werden. Außerdem sind eine Ergänzung des Termsystems von B III und mehrere vorläufige Mitteilungen über die Spektren der leichtesten Elemente im extremen Ultraviolett*** veröffentlicht. Die gemeinsame Arbeit, woraus diese Ergebnisse hervorgegangen waren, wurde durch den Tod Algot Ericsons am 19. Februar unterbrochen.

Schon im Herbst 1929, als insbesondere Ericson sich der Deutung der Spektren widmete, war ein wesentlicher Teil von C IV und O VI entdeckt. Die jetzigen Wellenlängen und Termwerte sind jedoch aus neuen Spektrogrammen erhalten und bilden eine Verbesserung und Ergänzung der früheren, schon zum Teil veröffentlichten Ergebnisse.

C IV. Bei ihrer bahnbrechenden Arbeit im extremen Ultraviolett gelang es Millikan und Bowen, drei der stärksten Übergänge in C IV aufzunehmen und zu deuten, und sie konnten daraus mit einem extrapolierten 3 *D*-Term die Grundbahnen in C IV festlegen. Ihre Resultate werden in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt****.

Daneben haben Simeon§ und Lang§§ Messungen im Kohlenstoffspektrum im extremen Ultraviolett gegeben. Tabelle 2 enthält sämtliche gemessenen Wellenlängen, die kürzer als λ 420 sind.

---

* B. Edlén und A. Ericson, Nature **124**, 688, 1929.
** A. Ericson und B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.
*** B. Edlén und A. Ericson, C. R. **190**, 116 und 173, 1930.
**** R. A. Millikan und J. S. Bowen, Nature **114**, 380, 1924.
§ F. Simeon, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 370, 1923.
§§ R. J. Lang, Trans. Roy. Soc. London (A) **224**, 371, 1924.

Tabelle 1.

Int.	λ I. Å vac.	ν		Termwerte
2	384,4	260 166	$2p - 3d$	$3d$ 195 333 ± 30
1	419,8	238 197	$2p - 3s$	$2p_1$ 455 445 ± 100
4	1548,26	64 588,6	$2s - 2p_1$	$2p_2$ 455 553 ± 100
4	1550,84	64 481,2	$2s - 2p_2$	$2s$ 520 034 ± 100
				$3s$ 217 302 ± 100

Tabelle 2.

Millikan*		Simeon		Lang		Int.	λ	
Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ			
				1	312,7	6	312,426	C IV
0	360,5			1	361,1	5	360,62	C III
	372,1	1	371,5	2	372,1	8	371,73	C III
		1	382,1					
		1	382,7					
4	384,4			1	384,0	6	384,020 384,174	C IV
4	386,4	2	386,1	1	385,9	8	386,20	C III
				1	389,5	4	388,96 389,09	C III
				3	400,0	2	399,69	C III
				3	404,3			
		1	416,2					
		1	417,0					
1	419,8	1	420,3	1	420,1	3	419,520 419,724	C IV

Die vierte Spalte ist der neuen Ausmessung des Kohlenstoffspektrums entnommen, die später vollständig erscheinen wird. Zwischen 312 und 419 sind insgesamt etwa 25 Linien gemessen. Aus diesem Vergleich ergibt sich, daß die Messungen von Lang am vollständigsten sind, aber daß sowohl Lang als Simeon Linien mitgenommen haben, die sicher nicht dem Kohlenstoff zugeschrieben werden können. Millikan und Lang haben den Vakuumfunken und Simeon den Vakuumlichtbogen benutzt. Es scheint, als wäre das Ionisationsvermögen im Lichtbogen zu klein, um C IV erzeugen zu können.

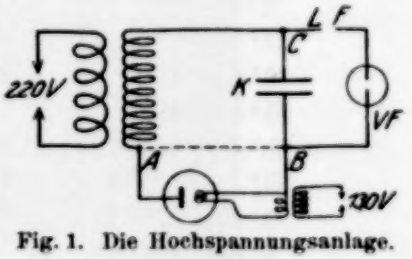


Fig. 1. Die Hochspannungsanlage.

Die Spektrogramme, worauf die vorliegende Arbeit begründet ist, sind mit dem schon beschriebenen Spektrographen aufgenommen**. Als Hochspannungsquelle diente sowohl der Resonanzkreis (*A* und *B* in Fig. 1

* R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924.
** A. Ericson und B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.

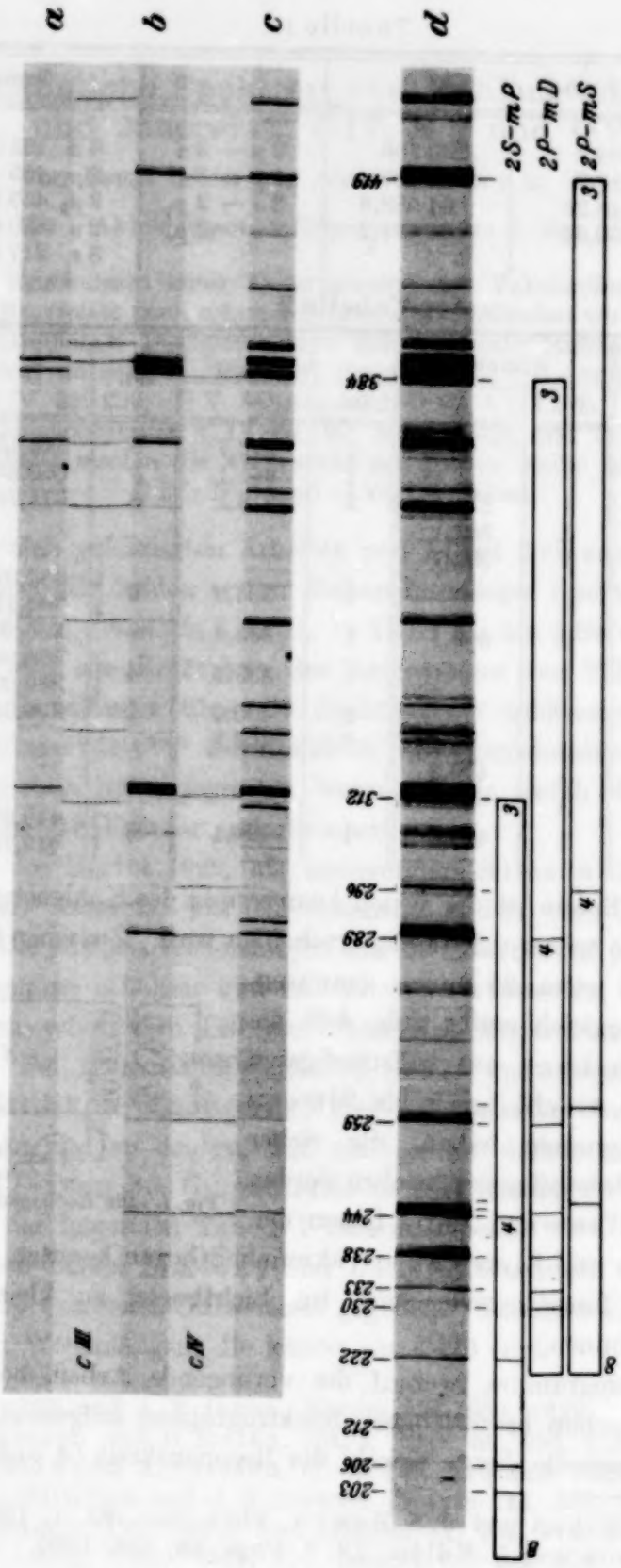


Fig. 2. Das Kohlenstoffspektrum im extremen Ultraviolett.

direkt verbunden) als auch eine Anlage mit gleichgerichteter Hochspannung (*A* und *B* über die Ventilröhre verbunden. Geerdet wird entweder bei *B* oder *C*). Die Schaltung mit Gleichrichtung hat sich als viel brauchbarer herausgestellt, vor allem weil die Kapazität *K* keine Resonanzbedingung erfüllen muß, sondern beliebig gewählt werden kann. Hierdurch kann man die Stromdichte und das Ionisationsvermögen des Funkens zwischen weiten Grenzen variieren.

Fig. 2 zeigt die erhebliche Steigerung der Ionisation, die mit der gleichgerichteten Hochspannung erreicht werden kann. Es sind *a* und *c* mit einem Resonanzfunken (0,01 μF) 2 bzw. 20 Minuten belichtet worden, während *b* mit dem gleichgerichteten Funken (0,04 μF) aufgenommen ist. Die C IV-Linien erscheinen hier mit derselben Intensität wie auf *c*, wohingegen C III der Aufnahme *a* gleichkommt. C IV ist also im Verhältnis zu C III etwa zehnmal verstärkt. Dieser Umstand bietet eine wesentliche Erleichterung bei der Deutung des Spektrums.

Tabelle 3. C IV.

Int.	λ I. Å vac.	ν	Komb.
0	203,04	492 514	$2\,^2S - 8\,^2P$
0	206,67	483 863	$2\,^2S - 7\,^2P$
1	212,44	470 721	$2\,^2S - 6\,^2P$
2	222,805	448 823	$2\,^2S - 5\,^2P$
0	230,53	433 783	$2\,^2P - 9\,^2D$
5	244,912	408 310	$2\,^2S - 4\,^2P$
1	245,78	406 868	$2\,^2P - 6\,^2D$
0	247,33	404 318	$2\,^2P - 6\,^2S$
3	259,520	385 327	$2\,^2P - 5\,^2D$
1	262,62	380 778	$2\,^2P - 5\,^2S$
3	289,125	345 871	$2\,^2P_{1/2} - 4\,^2D$
4	289,226	345 750	$2\,^2P_{3/2} - 4\,^2D$
2	296,930	336 780	$2\,^2P - 4\,^2S$
8	312,426	320 076	$2\,^2S - 3\,^2P$
8	384,020	260 403	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D$
10	384,174	260 299	$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D$
6	419,520	238 368	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2S$
7	419,724	238 252	$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2S$
1	1168,84	85 555	$3\,^2D - 4\,^2F$
* 5	1548,189	64 591,6	$2\,^2S - 2\,^2P_{3/2}$
* 4	1550,774	64 483,9	$2\,^2S - 2\,^2P_{1/2}$

* Bowen und Ingram.

Als Elektroden sind sowohl Lichtbogenkohle als auch Ceylongraphit verwendet worden. Damit ergibt sich ein sehr reines Kohlenstoffspektrum, wo nur Sauerstoff als schwache Verunreinigung vorkommt. In der Tabelle 3 sind sämtliche dem C IV zugeschriebenen Linien zusammengestellt. Die Mehrzahl der Linien ist auf drei Aufnahmen gemessen und die Wellenlängen sind nach vorher beschriebenen Methoden berechnet.

Von diesen Linien sind vorher nur 312 und die drei Dubletten 384, 419 und 1550 beobachtet worden (Tabelle 2). Die letzte ist aus den Standardmessungen von Bowen und Ingram genommen*. Wellenlängen,

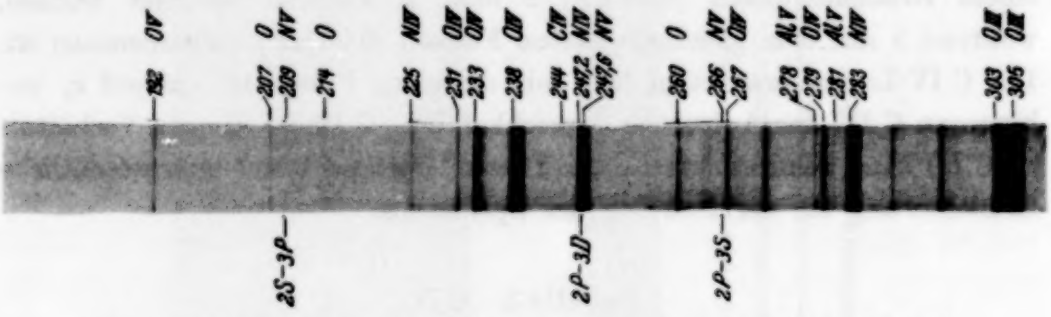


Fig. 3. Die Spektren von Stickstoff und Sauerstoff im extremen Ultraviolett.

die mit drei Dezimalen gegeben sind, wurden in höheren Ordnungen gemessen und sind auf 0,01 bis 0,02 Å genau. Die übrigen Linien können vielleicht um 0,05 Å fehlerhaft sein. Die Linien $2\,P - 7\,D$ und $2\,P - 8\,D$ sind von den beiden starken O IV-Linien 238 und 233 überdeckt und können somit nicht gemessen werden. Fig. 2d zeigt sämtliche beobachtete Übergänge in C IV auf die Hauptserie und die beiden Nebenserien verteilt.

Das Termsystem von C IV. Es könnte in diesem Falle zweckmäßig erscheinen, die langen Rydbergfolgen zu einer Bestimmung der Seriengrenzen zu benutzen. Ein Versuch zeigt aber, daß diese Methode wegen der verhältnismäßig großen Fehler der letzten schwachen Serienlinien ungeeignet ist. Es wird wahrscheinlich eine genauere Bestimmung der absoluten Termwerte erreicht, wenn wir den Term $4\,F$ aus den vorhergehenden Spektren: Li I, Be II und B III extrapolieren (siehe Tabelle 9). Aus $3\,D - 4\,F$ wird dann $3\,D$ berechnet und danach erhalten wir $2\,P$ aus $2\,P - 3\,D$. Die Differenz $2\,P_{1/2} - 2\,P_{3/2}$ und der Term $2\,S$ wird aus $2\,S - 2\,P$ berechnet. Damit sind die Grenzen der Hauptserie und der beiden Nebenserien bestimmt und die Termfolgen werden unmittelbar erhalten. In dieser Weise ist das Termsystem der Tabelle 4 berechnet. Die

* J. S. Bowen und S. B. Ingram, Phys. Rev. **28**, 444, 1926.

Tabelle 4. Das Termsystem von C IV.

	ν	n^*		ν	n^*
$2\,^2S$	520 220	1,837 10	$2\,^2P_{1/}$	455 736	1,962 73
$3\,^2S$	217 372	2,842 01	$2\,^2P_{3/2}$	455 628	1,963 01
$4\,^2S$	118 902	3,842 66	$3\,^2P$	200 144	2,961 80
$5\,^2S$	74 904	4,841 44	$4\,^2P$	111 910	3,960 89
$6\,^2S$	51 364	5,846 52	$5\,^2P$	71 397	4,958 92
			$6\,^2P$	49 499	5,955 65
$3\,^2D$	195 331	2,998 07	$7\,^2P$	36 357	6,949 17
$4\,^2D$	109 871	3,997 47	$8\,^2P$	27 706	7,960 50
$5\,^2D$	70 355	4,995 51			
$6\,^2D$	48 814	5,997 29	$4\,^2F$	109 776	3,999 20
$9\,^2D$	21 899	8,953 96			

effektiven Quantenzahlen n^* werden nach der Gleichung $\nu = 16\,R_C/(n^*)^2$ erhalten, wenn die Rydbergkonstante für Kohlenstoff R_C gleich 109732,2 gesetzt wird. Aus einem regelmäßigen Gang der n^*-Werte können wir

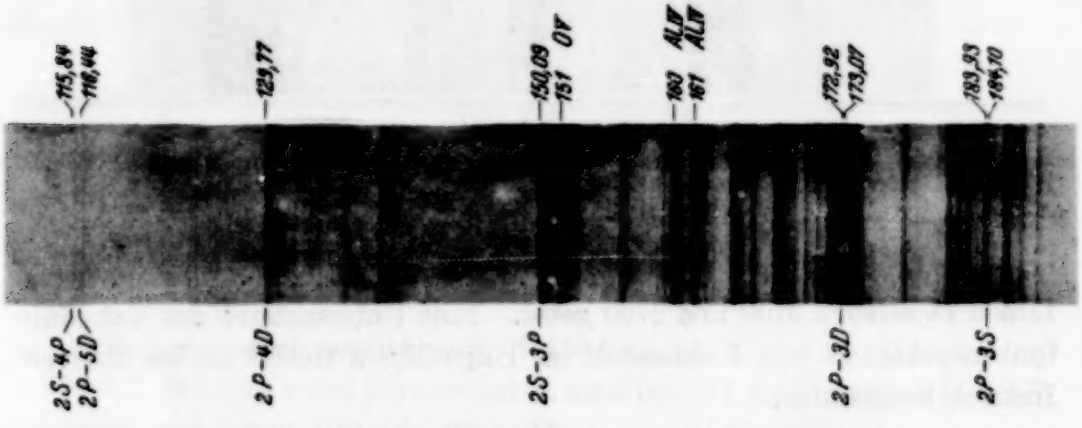


Fig. 4. Das Sauerstoffspektrum im extremen Ultraviolett.

auf die Richtigkeit der Identifizierungen und die Genauigkeit der Wellenlängen schließen. Die kleine Unregelmäßigkeit bei 7 P und 8 P kann von einem Meßfehler $< 0{,}02$ Å herrühren. Die verhältnismäßig große Abweichung bei 9 D bedeutet einen Fehler von 0,1 Å in der sehr schwachen und diffusen Linie 230,53.

Dem Grundterm $2\,S$ entspricht das Ionisationspotential

$$520220 \cdot 1{,}2339 \cdot 10^{-4} = 64{,}190 \text{ Volt}.$$

Mit Ausnahme des Bogenspektrums von Lithium ist C IV jetzt in der Reihe lithiumähnlicher Spektren am ausführlichsten bekannt. Aus dem Termschema können Übergänge berechnet werden, die in den sichtbaren

und ultravioletten Teil des Spektrums fallen. Merton* hat eine Kohlenstoffdublette λ 5801,4 und 5812,0 bei sehr kräftigen Entladungen beobachtet, die nach Campbell** auch in den heißen und von hoher Ionisation gekennzeichneten Wolf-Rayet-Sternen vorkommt. Wenn wir annehmen, sie entspreche dem Elektronensprung $3\,S - 3\,P$, der nach Tabelle 4 zu $\lambda_{vac} = 5804{,}5$ berechnet wird, so erhalten wir die Aufspaltung $3\,P_{1/2} - 3\,P_{3/2} = 31{,}4$. Kombinationen von vier- und fünfquantigen Termen sollen mehrere

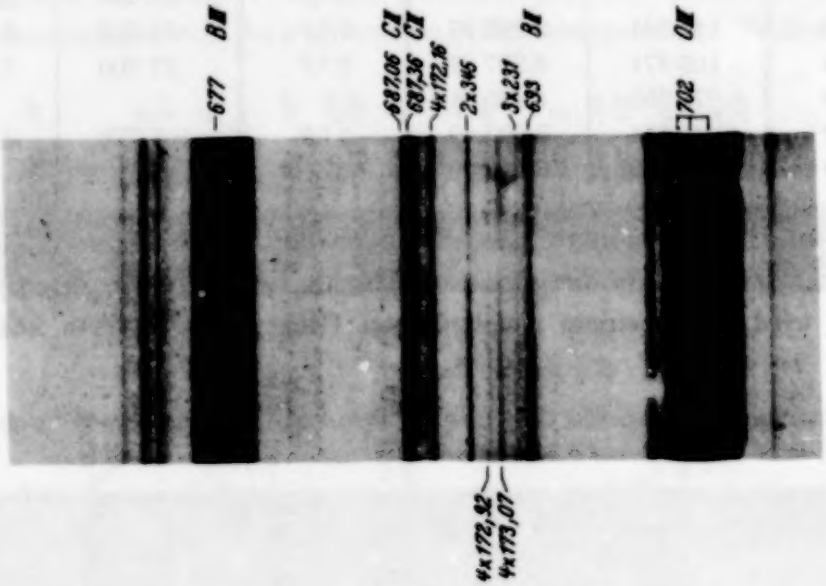


Fig. 5.

Linien zwischen λ 2100 und 2700 geben. Eine Untersuchung des Vakuumfunkenspektrums von Kohlenstoff im langwelligen Gebiet ist im hiesigen Institut beabsichtigt.

NV. Von diesem Spektrum war früher nur die Dublette $2\,S - 2\,P$ bei λ 1240 bekannt, die Millikan und Bowen mit Hilfe des Gesetzes der irregulären Dubletts vorausberechnet und dann beobachtet haben***. Sie geben keine Wellenlängen, sondern nur $\Delta\nu = 259{,}1$ und $2\,S - 2\,P_{1/2} = 80455{,}1$. Daraus wird berechnet $2\,S - 2\,P_{3/2} = 80714{,}2$ und die Wellenlängen 1242,93 und 1238,94. Diese Werte kommen auch in Lymans Tabelle der Stickstofflinien vor****. Die Linien sind jetzt nicht erhalten und wir nehmen deshalb die obigen Werte bei der Berechnung des Termsystems.

---

* Th. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 498, 1915.
** W. W. Campbell, Astronomy and Astrophysics **13**, 448, 1894.
*** J. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209, 1924.
**** Th. Lyman, Spectroscopy of the Extreme Ultraviolet, London 1928.

Tabelle 5. N V.

Int.	λ I. Å vac.	ν	Komb.
1	209,28	407 829	$2\,^2S - 3\,^2P$
2	247,65	403 796	$2\,^2P - 3\,^2D$
0	266,39	375 389	$2\,^2P - 3\,^2S$
* 5	1238,94	80 714,2	$2\,^2S - 2\,^2P_{3/2}$
* 5	1242,93	80 455,1	$2\,^2S - 2\,^2P_{1/2}$

N V ist bedeutend schwieriger anzuregen als sogar O VI. Auf der einzigen Platte, wo es vorkommt, treten nur die drei stärksten Linien auf (Fig. 3). Diese Aufnahme ist mit Aluminiumelektroden erhalten, in welche Borstickstoff eingepreßt war. Ein Versuch mit Lithiumnitrat gab ein intensives Stickstoffspektrum von niedrigen Ionisationsstufen, aber keine Spuren von N V.

Aus der Reihe Li I, Be II, B III und C IV können wir den Term 3 D extrapolieren (Tabelle 9) und das Termsystem wird dann in derselben Weise wie bei C IV erhalten. Die effektiven Quantenzahlen sind mit $R_N = 109732{,}9$ berechnet.

Tabelle 6. Das Termsystem von N V.

	ν	n^*		ν	n^*
$2\,^2S$	789 591	3,863 92	$2\,^2P_{1/2}$	709 136	1,966 86
$3\,^2S$	333 617	2,867 57	$2\,^2P_{3/2}$	708 877	1,967 22
			$3\,^2P$	311 762	2,966 38
$3\,^2D$	305 210	2,998 05			

Das Ionisationspotential wird 97,428 Volt.

O VI. Millikan und Bowen haben auch in O VI die Dublette $2S - 2P$ gemessen und geben folgende Werte**:

Int.	λ	ν	$\Delta\nu$	Komb.
1	1031,98	96 901,6	533,8	$2s - 2p_1$
0	1037,69	96 367,8		$2s - 2p_2$

Das Sauerstoffspektrum wird ja als Verunreinigung mit fast allen Arten von Elektroden erhalten. Besonders günstig für die Anregung von O VI sind Aluminiumelektroden mit eingeschmolzener Borsäure oder Boroxyd (Fig. 4). Auf der Originalplatte zu Fig. 4 sind λ 173 und 184 schon in der ersten Ordnung gut aufgespalten. Die $\Delta\lambda$ betragen 0,15 bzw. 0,17 Å. Die Wellenlängen von 173 wurden aus der vierten Ordnung genommen

* Nach Th. Lyman.

** I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **27**, 144, 1926.

Tabelle 7. O VI.

Int.	λ I. Å vac.	ν	Komb.
0	115,84	863 260	$2\,^2S - 4\,^2P$
0	116,44	858 811	$2\,^2P - 5\,^2D$
1	129,77	770 594	$2\,^2P - 4\,^2D$
2	150,09	666 267	$2\,^2S - 3\,^2P$
2	172,92	578 302	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D$
3	173,07	577 801	$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D$
0	183,93	543 685	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2S$
1	184,10	543 183	$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2S$
2	1031,86	96 912	$2\,^2S - 2\,^2P_{3/2}$
1	1037,52	96 384	$2\,^2S - 2\,^2P_{1/2}$

(Fig. 5). Auch 150 ist in höheren Ordnungen gemessen. Fig. 6 zeigt die Gegend der Dublette $2\,S - 2\,P$. Aus Fig. 5 und 6 geht hervor, daß die Linien mit großer Sorgfalt gedeutet werden müssen, insbesondere wird ja das Spektrum durch die vielen Linien höherer Ordnungen sehr verwickelt.

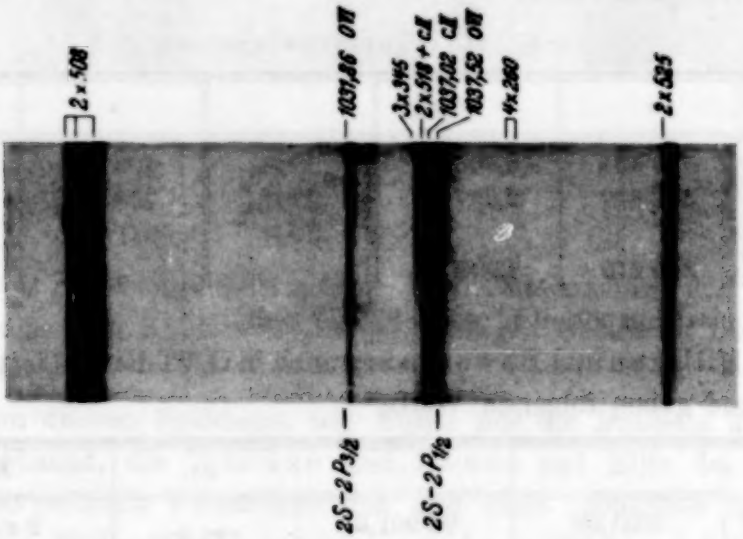


Fig. 6.

Die Tabelle 7 enthält alle Linien, die sicher dem O VI zugeschrieben werden können. Die drei kürzesten Wellenlängen können um 0,05 oder schlimmstenfalls um 0,1 Å fehlerhaft sein. Bei den übrigen dürften die Fehler kleiner als 0,02 Å sein.

Das Termschema wird mit einem extrapolierten Wert von $3\,D$ erhalten und $\Delta\,\nu$ für $2\,P$ wird von $2\,S - 2\,P$ genommen. Bei Berechnung der n^* ist $R_0 = 109733{,}4$ gesetzt.

Tabelle 8. Das Termsystem von O VI.

	ν	n^*		ν	n^*
$2\,^2S$	1 114 206	1,882 95	$2\,^2P_{1/2}$	1 017 822	1,970 08
$3\,^2S$	474 124	2,886 52	$2\,^2P_{3/2}$	1 017 294	1,970 60
			$3\,^2P$	447 939	2,969 69
$3\,^2D$	439 506	2,998 05	$4\,^2P$	250 946	3,967 62
$4\,^2D$	246 964	3,999 44			
$5\,^2D$	158 747	4,988 48			

Das Ionisationspotential wird 137,482 Volt.

Tabelle 9 gibt einen übersichtlichen Vergleich der Termwerte sämtlicher Spektren in der Lithiumreihe. Die Tabelle bildet eine wesentliche Vervollständigung derjenigen, die von Millikan und Bowen gegeben ist†.

Tabelle 9. Vergleich der Termwerte.

n		2	3	4	5	6
109 737,1/n^2		27 434,3	12 193,0	6858,6	4389,5	3048,2
^2S	Li	43 486,3	16 280,5	8475,2	5187,8	3499,6
	Be/4	36 720,1	14 662,3	7856,2	4886,6	—
	B/9	33 993,1	13 970,7	7582,9	—	—
	C/16	32 513,8	13 585,8	7431,4	4681,5	3210,3
	N/25	31 583,6	13 344,7	—	—	—
	O/36	30 950,2	13 170,1	7180,2	—	—
$^2P_{3/2}$	Li	28 582,5	12 560,4	7018,2	4473,6	3094,4
	Be/4	28 736,3	12 596,2	7030,1	4477,6	—
	B/9	28 616,1	12 553,3	7010,6	4471,3	—
	C/16	28 476,8	12 509,0	6994,4	4462,3	3093,7
	N/25	28 355,1	12 470,5	—	—	—
	O/36	28 258,2	12 442,8	6970,7	—	—
^2D	Li	—	12 203,1	6863,5	4389,6	3046,9
	Be/4	—	12 206,9	6865,1	4393,7	—
	B/9	—	12 207,8	6867,3	4394,9	3053,2
	C/16	—	12 208,2	6866,9	4397,2	3050,9
	N/25	—	12 208,4	—	—	—
	O/36	—	12 208,5	6860,1	4409,6	—
^2F	Li	—	—	6856,1	4381,8	—
	Be/4	—	—	6858,8	4389,5	—
	B/9	—	—	6860,2	—	—
	C/16	—	—	6861,0	—	—

† J. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **28**, 256, 1926.

Die Terme von Lithium und Beryllium und einige der Borterme sind ihrer Tabelle entnommen. Eine Erklärung der Variation der Termwerte bei

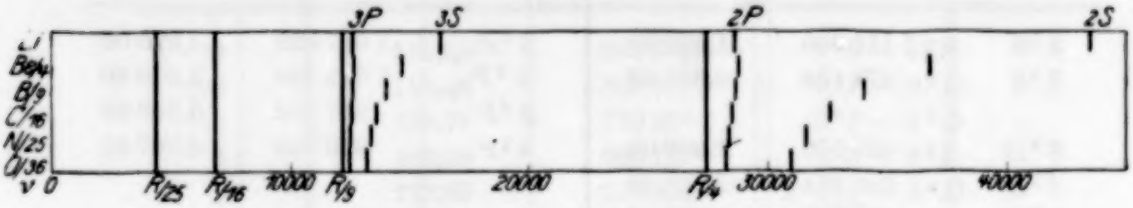


Fig. 7. Vergleich der Terme lithiumähnlicher Spektren.

wachsender Kernladung gibt Paschen* für die entsprechende Serie von natriumähnlichen Spektren. In Fig. 7 ist der Vergleich graphisch dargestellt.

Dem Präfekten des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, sage ich meinen herzlichsten Dank für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für die ausgezeichneten Hilfsmittel, die mir zur Verfügung standen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, April 1930.

* F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 158, 1923.

Die Wellenstatistik.

Von **K. C. Kar** in Calcutta.

(Eingegangen am 23. Juni 1930.)

In einer Reihe von drei in der letzten Zeit in der Zeitschrift für Physik veröffentlichten Arbeiten* habe ich gemeinsam mit Herrn K. K. Mukherjee eine verallgemeinerte Statistik entwickelt, die eine vollständige physikalische Deutung der Schrödingerschen Wellenmechanik liefert. In den erwähnten Arbeiten wurde gezeigt, daß wegen der Kompressibilität des Phasenraumes χ_1- und χ_2-Wellen den Lagen- bzw. Impulsraum durchwandern. Die Geschwindigkeiten, mit denen diese Wellen in den q-p-Räumen wandern, sind $\sqrt{2(E-V)/m}$ und $\alpha \cdot E/\sqrt{2m(E-V)}$. Erstere ist die Gruppengeschwindigkeit oder die wirkliche Geschwindigkeit des betrachteten Elektrons, während die letztere der Schrödingerschen Phasengeschwindigkeit proportional ist.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir den Gedanken der χ_1- und χ_2-Wellen weiter ausdehnen und zeigen, daß die de Broglie sche Hypothese der Phasenwelle zur Aufstellung der Quantenbedingung einer Bohrschen Bahn unnötig ist.

χ_2-Welle. Als Wellengleichung für die χ_2-Wellen hat sich die folgende ergeben (vgl. Arbeit C):

$$\left(\frac{d^2\chi_2}{dp_1^2}+\frac{d^2\chi_2}{dp_2^2}+\frac{d^2\chi_2}{dp_3^2}\right)+\frac{8\pi^2 m(E-V)}{\alpha^2 E^2}\chi_2=0, \tag{1}$$

wo α eine sehr große Konstante ist, die den Übergang des Elektrons von einer stationären Bahn zu einer anderen bestimmt. Im Falle der oben betrachteten Bohrschen Übergänge ist α immer durch Beziehungen der folgenden Art gegeben:

$$\left.\begin{aligned} E &= E_0 e^{\mp\frac{a}{m}t}, \\ q &= q_0 e^{\pm\frac{a}{m}t}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Nun ist nach Gleichung (2) $p=\alpha q$ und daher läßt sich Gleichung (1) auch

$$\left(\frac{d^2\chi_2}{dq_1^2}+\frac{d^2\chi_2}{dq_2^2}+\frac{d^2\chi_2}{dq_3^2}\right)+\frac{8\pi^2 m(E-V)}{h^2}\chi_2=0 \tag{3}$$

schreiben.

* Wir werden im weiteren Verlauf die Arbeiten als A, B und C zitieren: K. C. Kar und K. K. Mukherjee, ZS. f. Phys. **59**, 102, 1929; **60**, 243, 1930; K. C. Kar, ebenda **61**, 675, 1930.

Es sei hier bemerkt, daß Gleichung (1) die wirkliche χ_2-Welle im Impulsraum darstellt, während Gleichung (3) ihr Spiegelbild im q-Raum gibt. Es fällt uns schwer, uns die χ_2-Wellen im Impulsraum richtig vorzustellen, da wir gewohnt sind, die Natur vom q-Raum zu betrachten. Wir können jedoch die Spiegelbilder dieser χ_2-Wellen im q-Raum sehen. Diese letzteren durch Gleichung (3) gegebenen Wellen wollen wir von nun an χ_3-Wellen nennen. Wir können nun sagen, daß diese χ_3-Wellen, die nur durch plötzliche Impulsänderungen hervorgebracht werden, nichts anderes als Lichtwellen sind, deren Geschwindigkeit nach Schrödinger und de Broglie $E/\sqrt{2m(E-V)}$ ist.

Geradlinig bewegtes Elektron. Wir haben schon in den Arbeiten A und C gesehen, daß ein geradlinig bewegtes Elektron durch eine χ_1-Welle ersetzt werden kann, die die folgende Gleichung erfüllt ($V = 0$):

$$\frac{d^2\chi_1}{dq^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{2E/m}\cdot\chi_1 = 0. \tag{4}$$

Da nun die potentielle Energie gleich Null ist, ist $\sqrt{2E/m} = v$, der Geschwindigkeit des Elektrons, und daher ergibt Gleichung (4):

$$\frac{d^2\chi_1}{dq^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\chi_1 = 0,$$

$$\chi_1 = A\sin\frac{2\pi\nu}{v}q$$

und daher:

$$\lambda_1 = \frac{v}{\nu} = \frac{h\nu}{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{2h}{mv}. \tag{5}$$

Die so gefundene Wellenlänge ist gleich der doppelten von de Broglie und Schrödinger gefundenen.

Nun wird in dem Augenblick, in dem die χ_1-Welle aufhört, eine χ_2-Welle hervorgebracht. Der allgemeine Ausdruck für die Geschwindigkeit dieser χ_2-Welle, wie er in Arbeit C gegeben ist, lautet $\frac{m}{\sqrt{2m(E-V)}}\cdot\frac{dE}{dt}$. Ferner beträgt die Energie einer χ_1-Welle, die ein geradlinig bewegtes Elektron darstellt, $p^2/2m$. Daher ist die für diesen Fall der Gleichung (2) entsprechende Gleichung

$$\left.\begin{aligned} E &= E_0 e^{\frac{2\alpha}{m}t}, \\ q &= q_0 e^{\frac{\alpha}{m}t}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Setzen wir den Wert für dE/dt aus Gleichung (6) in den allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeit ein, so finden wir, daß die Geschwindigkeiten der χ_2- bzw. χ_3-Welle $\frac{2\alpha E}{\sqrt{2m(E-V)}}$ bzw. $\frac{2E}{\sqrt{2m(E-V)}}$ sind. Also ist die Differentialgleichung der χ_3-Welle, die die von der χ_1-Welle ausgesandte Strahlung darstellt,

$$\frac{d^2\chi_3}{dq^2} + \frac{2\pi^2 m(E-V)}{h^2}\chi_3 = 0, \tag{7}$$

mit

$$V = 2\pi^2 \nu^2 q^2.$$

Die Lösung dieser Gleichung nach der Polynommethode liefert die Eigenwerte $E = nh\nu$. Es ist auffallend, daß wir hier nicht den halbquantigen Wert von Schrödinger erhalten. Man sollte ihn auch nicht bekommen, da die ausgesandte Strahlung nach der Einsteinschen Gleichung für den photoelektrischen Effekt $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu$ immer $h\nu$ beträgt.

Bewegt sich die Strahlung durch den leeren Raum mit $V = 0$, so wird aus der Geschwindigkeit $2E/\sqrt{2m(E-V)}$ der χ_3-Welle $\sqrt{2E/m}$. Somit nimmt Gleichung (7) die Form

$$\frac{d^2\chi_3}{dq^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{2E/m}\cdot\chi_3 = 0 \tag{8}$$

an. In dieser Gleichung bedeutet E die kinetische Energie der Quanten; es ist also gleich $\frac{1}{2}mc^2$, wo c die Geschwindigkeit bedeutet. Also wird aus Gleichung (8):

$$\frac{d^2\chi_3}{dq^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2}\cdot\chi_3 = 0. \tag{9}$$

Wir haben also:

$$\chi_3 = A\sin\frac{2\pi\nu}{c}q,$$

$$\lambda_3 = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{h}{mc}. \tag{10}$$

Dies ist der von de Broglie und Schrödinger gefundene λ_2-Wert. In Gleichung (5) dagegen ist λ_1 doppelt so groß, wie die von Davisson und Germer in ihrem berühmten Versuch beobachtete Wellenlänge. Für diesen Unterschied mögen hier zwei Gründe angeführt werden.

1. Die χ_1-Wellen sind im Phasenraum stationär, da sie fortgesetzt von der Begrenzung des Phasenvolumens reflektiert werden. Dagegen schreiten die χ_2- oder χ_3-Wellen im allgemeinen fort. Sie gehen von einer

χ_1-Welle aus und werden von einer anderen aufgenommen. Daher sollte für die χ_1-Wellen die Wellenlänge der Knotenabstand, d. h. $\lambda_1/2$ sein.

2. Man kann die gerade Linie, längs deren sich das Elektron bewegt, als Teile eines Kreises von großem Radius denken. Dann ist die Frequenz $2E/h$, d. h. 2ν wie im Falle der Bohrschen Bahn. Da aber der Radius groß ist, ist V fast gleich Null. Wir haben dann für die Gleichungen der χ_1-Welle:

$$\frac{d^2\chi_1}{dq^2} + \frac{16\pi^2\nu^2}{v^2}\chi_1 = 0,$$

$$\chi_1 = A \sin\frac{4\pi\nu}{v}\cdot q,$$

$$\lambda_1 = \frac{v}{2\nu} = \frac{hv}{mv^2} = \frac{h}{mv}. \qquad (11)$$

Brechung und Beugung von χ-Wellen. In einem freien homogenen Phasenraum bewegen sich die χ-Wellen immer in geraden Linien, bis sie an der Grenze reflektiert werden. Fällt jedoch eine χ-Welle auf die Grenzfläche zweier Phasenvolumina, so tritt Reflexion und Brechung ein. Die Brechung der χ_1-Wellen verursacht die Klasse der als chemische, elektrische und Elektronenadsorption bekannten Erscheinungen*. Der Brechungsindex ist $\sqrt{E/E-V}$, wo V das Adsorptionspotential bedeutet. Es ist klar, daß bei großem V die Geschwindigkeit der χ_1-Welle im adsorbierten Zustand klein ist. Daher kann die χ_1-Welle im adsorbierten Zustand nur dann in den freien Phasenraum entweichen, wenn sie fast senkrecht einfällt. Ferner können wir erwähnen, daß Reflexion und Brechung der χ_3-Wellen, die sich im freien Raume mit Lichtgeschwindigkeit c fortpflanzen, den gewöhnlichen Fällen optischer Reflexion und Brechung entsprechen. Nun haben wir oben gesehen, daß die Geschwindigkeit der χ_3-Welle im freien Raume gleich $2E/\sqrt{2mE}$ ist. Die Geschwindigkeit im Phasenraum, der der brechenden festen oder flüssigen Substanz entspricht, ist $2E/\sqrt{2m(E+V)}$, wo V den Potentialsprung an der Grenzfläche bedeutet. Der Brechungsindex beträgt also ebenso wie in der klassischen Theorie $\sqrt{E+V/E}$.

χ-Welle und Hypothese von de Broglie. Wir wollen uns ein System von Flächen gleicher Energie denken und ein System von Normalen zu diesen Flächen im gegebenen Phasenraum. Es ist klar, daß sich die χ_1-Wellen

* In einer Reihe von Arbeiten haben Kar und Ganguli gezeigt, daß sich der Sahasche und der Richardsonsche Effekt als Spezialfälle der Adsorption behandeln lassen; vgl. Phys. ZS. **30**, 918, 1929; ZS. f. Phys. **61**, 411, 1930; ebenda im Druck.

längs der Energieflächen fortpflanzen. Es folgt für den Ausdruck für die χ_2-Wellen, daß ihre Geschwindigkeit mit verschwindendem dE/dt Null wird. Daher ist die χ_2-Geschwindigkeit längs der Energieflächen Null. Mit anderen Worten: die χ_2-Wellen pflanzen sich längs der Normalen fort, wie es sich für die Schrödingerwellen gezeigt hat. Die de Broglie sche Phasenwelle dagegen, die mit einem bewegten Elektron verbunden ist, läuft in der gleichen Richtung wie das Elektron, aber mit anderer Geschwindigkeit. Unseres Erachtens muß aus diesem Grunde diese Phasenwelle aller Energie beraubt werden, so daß nur die Eigenschaft übrigbleibt, daß die Geschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit der χ_3-Welle ist. Im Falle eines geradlinig bewegten Elektrons bewegt sich die de Broglie sche energielose Phasenwelle viel schneller als das Elektron selbst. Und so wird nach kurzer Zeit die Phasenwelle mit dem bewegten Elektron oder der χ_1-Welle gar keinen Zusammenhang mehr haben. Dies ist meiner Meinung nach unmöglich. Dagegen findet man im Falle einer geschlossenen Bahn, d. h. wenn das Elektron sich auf einem Bohrschen Kreis bewegt, keine derartige Schwierigkeit. Hier bewegen sich nach de Broglie sowohl das Elektron, d. h. die χ_1-Welle, als auch die energielose Phasenwelle (d. h. die χ_3-Welle) auf demselben Kreis.

Die von de Broglie* postulierte Bedingung für eine stationäre Bahn lautet:

$$\int \frac{ds}{\lambda} = \int \frac{\nu\, ds}{v_3} = n, \text{ eine ganze Zahl,} \tag{12}$$

wo ν die Frequenz und v_3 die Geschwindigkeit der Phasenwelle ist. Nach Schrödinger ist $\nu = \frac{E}{h}$ und $v_3 = \frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}$. Daher wird Gleichung (12)

$$\int \frac{\frac{E}{h}\, ds}{E/\sqrt{2m(E-V)}} = \frac{1}{h}\int \sqrt{\frac{2(E-V)}{m}} \cdot m\, ds = n. \tag{13}$$

Da nun $ds/dt = v_1$, der Geschwindigkeit des Elektrons ist, haben wir nach Gleichung (13):

$$\frac{1}{h}\int m v_1^2\, dt = \frac{1}{h}\int \frac{m_0 \beta^2 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\, dt = n, \tag{14}$$

worauf sich, wie de Broglie (l. c.) gezeigt hat, die Sommerfeldsche Quantenbedingung

$$\int (p_x dx + p_y dy + p_z dz) = nh$$

reduzieren läßt.

* L. de Broglie, Phil. Mag. **47**, 446, 1924.

Nach der vom Verfasser entwickelten Wellenstatistik wird das auf einer stationären Bahn befindliche Elektron durch eine χ_1-Welle dargestellt. Daher sollten λ, ν und v in Gleichung (12) Wellenlänge, Frequenz und Geschwindigkeit der χ_1-Welle und nicht der energielosen χ_3-Welle, wie de Broglie angenommen hat, sein. Daher haben wir $\nu = \frac{2E}{h}$ und $v_1 = \sqrt{\frac{2(E-V)}{m}}$. Die Bedingung für den stationären Zustand wird also nicht mehr Gleichung (12), sondern

$$\int \frac{\frac{2E}{h} \cdot ds}{\sqrt{\frac{2(E-V)}{m}}} = \frac{1}{h} \int \sqrt{\frac{2(E-V)}{m}} \cdot \frac{E}{E-V} \cdot m\,ds = n \qquad (15)$$

sein.

Für eine Kreisbahn sind die Beträge der gesamten und kinetischen Energie gleich, d. h. $E/E-V = 1$. Daher reduziert sich Gleichung (15) auf (13), wodurch die Sommerfeldsche Quantenbedingung erfüllt wird. Es scheint also, als ob die de Broglie sche Idee der mit dem Elektron sich fortpflanzenden Phasenwelle zum Beweis der Quantenbedingung für eine stationäre Bahn nicht notwendig ist.

Das Wesen der χ_2-χ_3-Welle. Wir sahen oben, daß die χ_3-Wellen eine Art von Influenzwellen darstellen, die alle Eigenschaften von Lichtwellen besitzen. Sie werden immer durch eine plötzliche Geschwindigkeitsänderung der χ_1-Wellen in der gegebenen Gesamtheit hervorgerufen. Wenn wir jedoch annehmen, daß diese χ_3-Wellen nur Influenzwellen ohne Energie sind, die nur die Eigenschaft haben, die Energie der χ_1-Wellen von einer Form in eine andere überzuführen, so ist es klar, daß wir zur Fortpflanzung solcher Wellen keines Mediums bedürfen. Haben aber die χ_3-Wellen Energie, so ist für ihre Fortpflanzung ein ätherähnliches Medium unbedingt notwendig. So hat nach der ersten Annahme eine Influenzwelle einer bestimmten Frequenz ν keine Energie, sondern nur die Eigenschaft, daß sie die Energie eines Bohrschen Elektrons vom Betrag $h\nu$ aus der latenten in die elektrische Form überführt. Entsprechend wird bei einem spontanen Übergang des Elektrons von einer stationären Bahn zu einer anderen der Energiebetrag $h\nu$ latent und im Phasenraum entsteht eine energielose χ_3-Welle der Frequenz ν. Die Gesamtenergie des springenden Elektrons bleibt konstant. Obgleich diese Hypothese kühn erscheint, mag sie vielleicht doch zur Erklärung des Wesens der Wärme- und Lichtstrahlen geeignet erscheinen.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College, Mai 1930.

Bemerkung zur Adsorptionstheorie von Sexl.

Von A. Ganguli in Benares.

(Eingegangen am 23. Juni 1930.)

In einer neueren Arbeit haben Kar und Ganguli* die bekannte Langmuirsche Adsorptionsgleichung

$$c = \frac{k\eta}{1-\eta\beta} \tag{1}$$

statistisch abgeleitet, wo c die Konzentration, η den pro Oberflächeneinheit adsorbierten Betrag, β eine Konstante bedeuten, die gleich der doppelten von einem Molekül beanspruchten Fläche ist, und wo für die Langmuirsche Konstante

$$k = \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{\varrho} e^{-\alpha/kT} \tag{2}$$

gilt. ϱ ist eine Konstante und gleich einem ganzen Vielfachen von h, dem Planckschen elementaren Wirkungsquantum, α das Adsorptionspotential, m die Masse eines Moleküls, während π, k und T ihre übliche Bedeutung haben. Für monomolekulare Adsorption reduziert sich der allgemeine Wert von k in (2) auf

$$k = \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{h} e^{-\alpha/kT}. \tag{2a}$$

Es sei hierzu bemerkt, daß diese statistische Methode später auf elektrische Adsorption ausgedehnt worden ist**. Es wurde auch gezeigt, daß durch Anwendung ähnlicher Methoden auf Elektronen die bekannten Gleichungen von Saha und Richardson abgeleitet werden können***.

Nachdem unsere Arbeiten abgeschickt waren, lernten wir eine Arbeit von Sexl**** kennen, der eine andere statistische Methode verwandte und die Langmuirsche Adsorptionsgleichung in der folgenden Form abgeleitet hat:

$$N_a = \frac{Z p \left(\frac{1}{2\pi m k T}\right)^{3/2} \frac{(kT)^2}{\nu^3} e^{\chi/kT}}{1 + p\left(\frac{1}{2\pi m k T}\right)^{3/2} \frac{(kT)^2}{\nu^3} e^{\chi/kT}}, \tag{3}$$

---

* K. C. Kar und A. Ganguli, Phys. ZS. **30**, 918, 1929; vgl. auch K. C. Kar, ebenda **26**, 615, 1925; A. Ganguli, Journ. Phys. Chem. **34**, 665, 1930.

** K. C. Kar und A. Ganguli, ZS. f. Phys. **61**, 411, 1930.

*** K. C. Kar und A. Ganguli, ebenda, im Druck.

**** Th. Sexl, ZS. f. Phys. **48**, 607, 1928.

wo Z die Zahl der von einem adsorbierten Molekül besetzten Adsorptionszentren ist, p der Druck, ν die Frequenz der Schwingungsenergie, die nötig ist, um das Molekül in den adsorbierten Zustand zu versetzen, χ die potentielle Energie jedes Moleküls im Gaszustand und N_a die adsorbierte Menge.

Nun kann man die einfachen theoretischen Überlegungen, die Langmuir* selbst zur Ableitung seiner eigenen Formel führten, kurz folgendermaßen darstellen: Wir wollen die Gesamtzahl der Moleküle Z_a betrachten, die pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit auftreffen. Diese treffen teilweise auf die freie Oberfläche des Adsorbens und werden adsorbiert, dagegen teilweise auf schon besetzte Oberfläche und werden reflektiert. Wenn im Gleichgewicht N_a Moleküle adsorbiert werden, und wenn α der Flächenbedarf eines Moleküls ist, so ist die Zahl der reflektierten Moleküle gleich $Z_a \alpha N_a$. Andererseits werden $Z_\nu \cdot N_a$ Moleküle an der adsorbierenden Schicht festgehalten. Also ist

$$Z_a = Z_a \alpha N_a + Z_\nu N_a \tag{4}$$

oder

$$N_a = \frac{Z_a/Z_\nu}{1 + Z_a/Z_\nu \cdot \alpha}. \tag{5}$$

Für Z_a setzt Langmuir nach der bekannten klassischen Theorie $\frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}$, während α und Z_ν unbestimmt bleiben. Es ist klar, daß sich die Gleichung (3) von Sexl auf (5) reduziert, wenn N_a und Z auf die Flächeneinheit bezogen werden und wenn $Z_\nu = \nu \cdot e^{-\chi/kT}$ und α (der Flächenbedarf) $= \frac{kT}{2\pi m \nu^2}$ ist.

Nun haben wir

$$\left.\begin{aligned} Z_a &= \frac{p}{(2\pi m k T)^{1/2}} = \frac{k T c}{(2\pi m k T)^{1/2}} \\ N_a &= \eta \qquad\qquad \alpha = \beta \quad \text{(für ein einzelnes Molekül).} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Aus (4) und (6) erhalten wir, wenn wir den oben gegebenen Wert von Sexl für Z_ν einsetzen:

$$\frac{k T c}{(2\pi m k T)^{1/2}} = \frac{k T c}{(2\pi m k T)^{1/2}} \cdot \beta \cdot \eta + \nu \cdot e^{-\chi/kT} \cdot \eta$$

oder

$$c = (2\pi m k T)^{1/2} \frac{\nu}{kT} e^{-\chi/kT} \frac{\eta}{1 - \eta\beta}. \tag{7}$$

* I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1165, 1915; vgl. auch D. Reichinstein, ZS. f. Elektrochem. **21**, 360, 1915.

Durch Vergleich von (7) und (1) finden wir

$$k = (2\pi m k T)^{1/2} \frac{\nu}{k T} e^{-\chi/kT}. \tag{8}$$

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß Sexl die adsorbierten Moleküle als lineare Oszillatoren aufgefaßt hat. Daher ist die Energie jedes dieser adsorbierten Moleküle $h\nu$, wo ν die entsprechende Schwingungsfrequenz bedeutet. Nun stammt diese Energie der adsorbierten Moleküle offenbar von ihrer mittleren kinetischen Energie kT im Gaszustand. Ferner ist die von Sexl angenommene potentielle Energie der gasförmigen Moleküle nichts anderes als das Adsorptionspotential α [in Gleichung (2a)]. Wir haben also

$$h\nu = kT,$$
$$\chi \text{ (Sexl)} = \alpha \text{ (Kar-Ganguli)}.$$

Setzen wir dies in Gleichung (8) ein, so finden wir, daß der nach der Sexlschen Gleichung abgeleitete Wert für k genau gleich dem von Kar-Ganguli ist.

Zum Schluß muß ich Herrn Dr. K. C. Kar für seinen wertvollen Rat bei dieser Arbeit danken.

Benares, Laboratory of Physical Chemistry, Benares Hindu University, Juni 1930.

Neuere Untersuchungen über die NO-β- und -γ-Banden*.

Zugleich Messungsergebnisse aus den Dissertationen von D. v. Farkas** und Theodora König*** enthaltend.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1930.)

Die letzthin ausgemessenen ungefähr 3000 γ- und 1000 β-Bandenlinien werden eingeordnet. Die Rotations- und Vibrationskonstanten werden zum Teil neu berechnet. Die Dublettaufspaltung der Niveaus $^2\Pi_i$ wird als Funktion der Rotations- und Vibrationszustände angegeben. Die Potentialenergiekurven für das NO-Bandenspektrum werden nach Condon und Morse, sowie Condons Parabeln, zusammenfassend gezeichnet.

1. Die Struktur der NO-β- und-γ-Banden wurde von Jenkins, Barton und Mulliken****, bzw. von Maria Guillery† erschlossen. Die im näheren Ultraviolett liegenden lichtstärksten, daher mit stark auflösendem Konkavgitter photographierten Bandenlinien wurden von diesen Verfassern gemessen und in Zweige geordnet. Von Jenkins, Barton und Mulliken wurden ungefähr 2000 Linien von 18 β-Banden, von Guillery ungefähr 1000 Linien von 4 γ-Banden ausgemessen.

Andere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen, wie solche über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-β- und -γ-Banden†† und über die Intensitätsverhältnisse der NO-Banden††† machten das Ausmessen auch der im fernen Ultraviolett gelegenen β- und γ-Banden notwendig. Von Schmid†††† wurden 6 γ-Banden ausgemessen, sowie ein von Guillery bis zu mittleren Rotationsquantenzahlen ausgemessenes Band nach höheren Rotationszuständen hin verfolgt (ungefähr 1700 Linien). Diese Arbeit wurde von D. v. Farkas

---

* Vorgelegt in der Sitzung am 14. April 1930 der 3. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

** Dénes Farkas, Ujabb vizsgálatok az NO γ-sávjainak finomszerkezetéről. Dissertation Budapest 1929.

*** Theodora König, Ujabb vizsgálatok az NOβ-sávjainak finomszerkezetéről. Dissertation Budapest 1930.

**** H. A. Barton, F. A. Jenkins und R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.

† Maria Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927.

†† B. Pogány und R. Schmid, ebenda **49**, 162, 1928; R. Schmid, ebenda **59**, 42, 1929.

††† B. Pogány und R. Schmid, ebenda **54**, 779, 1929; R. Schmid, ebenda **59**, 850, 1930.

†††† R. Schmid, ebenda **49**, 428, 1928.

weitergeführt, von dem das Resultat der Ausmessung von 7 γ-Banden, außerdem die Vervollständigung von 4 — teils von Guillery, teils von Schmid angefangene — γ-Banden (insgesamt ungefähr 3000 Linien) gegeben wurde. Von Theodora König stammt die Ausmessung von 11 β-Banden (ungefähr 1000 Linien). Die Verfasser sind in den Kantenschemata der NO-Banden in den Tabellen 1 und 2 mit Buchstaben angegeben. (M = Jenkins, Barton, Mulliken, G = Guillery, S = Schmid, F = Farkas, K = König.)

Tabelle 1. NO β.

n' \ n''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0				K	M	M	M	M	M	M	M	M	M				
1					K	K	M					M		M			
2			K	K	K	K				M				M	M	M	
3				K	K				M								M
4			K	K													

Tabelle 2. NO γ.

n' \ n''	0	1	2	3	4	5	6
0	S	S	G, S	G, F	G, F	F	F
1	S, F	S		F	G, F	F	
2			F	S	F		
3					S	F	
4							

II. In den Tabellen 3 bis 24 sind die Wellenzahlen der von König und v. Farkas gemessenen Bandenlinien angegeben. Die Zweigsymbole sowie die Laufzahlen j und m entsprechen den von Jenkins, Barton, Mulliken für die β-Banden und von Guillery und Schmid für die γ-Banden gebrauchten Zeichen. Die Aufnahmen wurden in der sogenannten

Tabelle 3. β (0,3), $\lambda = 2503$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	j	$R_1(j)$	$P_1(j)$
1			12	39887,6	39835,1
2	39941,6	39932,8	13	39876,5	39821,8
3	—	39928,0	14	39863,4	39803,7
4	39939,2	39920,6	15	39850,6	39785,8
5	39936,5	39914,7	16	39835,1	39767,2
6	39932,8	39906,7	17	39821,8	39747,7
7	39928,1	39897,6	18	39803,8	39726,7
8	39920,6	39887,6	19	39785,8	—
9	39914,7	39876,4	20	39767,2	—
10	39906,7	39863,4	21	39747,7	—
11	39897,6	39850,6	22	39726,7	—

Tabelle 4. β (1,4), $\lambda = 2552$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2		39161,5	—	—
3	39167,0	39155,1	—	39068,2
4	—	39149,1	39081,2	39063,0
5	—	39142,8	39078,3	39054,9
6	39161,5	39135,8	39076,7	39048,4
7	39155,1	39125,1	39071,8	39040,6
8	39149,1	39115,3	39068,2	39031,3
9	39142,4	39103,3	39061,0	39019,4
10	39135,3	39090,9	39054,9	39008,0
11	39125,1	39076,7	39044,1	38995,2
12	39115,6	39063,0	39037,1	38982,2
13	39103,3	39047,1	39022,7	38965,1
14	39090,9	39031,3	39013,0	38950,4
15	39076,7	39013,0	38999,5	38932,2
16	39063,0	38995,2	38987,1	—
17	39047,1	38972,4	38972,4	—
18	39031,3	38950,4	38956,0	—
19	39013,0	38932,2	38937,3	—
20	38995,2	—	—	—
21	38972,4	—	—	—
22	38950,4	—	—	—
23	38932,2	—	—	—

Tabelle 5. β (1,5), $\lambda = 2672$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	37399,5	—	—
3	—	37395,3	—	—
4	37407,7	37389,0	—	37299,3
5	37404,0	37382,5	—	37294,3
6	37399,5	37374,7	37314,3	37286,9
7	37395,3	37366,0	37309,5	37278,3
8	37389,0	37356,1	37305,6	37268,6
9	37382,5	37344,7	37299,3	37257,9
10	37374,7	37333,2	37289,8	37246,1
11	37366,0	37320,7	37283,9	37234,4
12	37356,1	37305,6	37274,5	37220,6
13	37344,7	37289,8	37265,1	37206,0
14	37333,2	37274,5	37253,7	37190,8
15	37320,7	37257,9	37240,1	37173,0
16	37305,6	37240,1	37228,3	37155,7
17	37294,3	37220,6	37213,9	37136,9
18	37278,3	37199,2	37199,2	37117,4
19	37261,8	37180,3	37183,3	37098,9
20	37244,7	37157,9	37164,6	37075,2
21	37226,2	37134,4	37146,7	37053,5
22	37206,0	37111,5	37127,3	37028,9
23	37185,3	37085,8	37106,7	37005,5
24	37164,5	37060,6	37085,8	36978,0
25	37140,7	37033,9	37060,7	36954,6
26	37117,4	37005,5	37037,2	—
27	36093,8	36978,0	37013,7	—
28	36070,1	—	36991,0	—

Tabelle 6. β (2,2), $\lambda = 2283$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	43776,2	—	—
3	—	43771,6	—	43694,1
4	43782,7	43767,2	43705,6	43689,4
5	43780,0	43760,7	43703,9	43681,7
6	43776,2	43752,6	43700,8	43674,3
7	43771,6	43742,7	43697,4	43665,7
8	43763,4	43731,0	43691,2	43654,4
9	43758,0	43718,6	43685,7	43643,6
10	43748,2	43705,6	43677,7	43631,8
11	43738,7	43691,3	43668,9	43619,6
12	43725,3	43674,3	43658,2	43605,7
13	43713,0	43658,2	43648,3	43590,7
14	43700,8	43641,3	43635,8	43574,0
15	43685,7	43622,4	43622,4	43556,9
16	43671,4	43602,5	43608,0	43537,0
17	43654,4	43583,4	43593,9	—
18	43635,8	—	43576,4	—
19	43619,6	—	43559,9	—

Tabelle 7. β (2,3), $\lambda = 2382$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	41960,8	—	—
3	—	41955,7	—	41872,2
4	41967,5	41950,8	41885,2	41866,2
5	41964,8	41943,5	41882,7	41859,9
6	41960,8	41935,6	41877,6	41851,0
7	41955,7	41926,6	41872,2	41841,7
8	41949,0	41916,4	41866,2	41830,5
9	41941,6	41904,5	41859,9	41819,1
10	41933,7	41891,9	41851,0	41807,1
11	41924,7	41877,6	41841,7	41792,9
12	41914,0	41863,6	41830,5	41778,4
13	41902,2	41847,5	41820,9	41762,4
14	41889,6	41830,5	41808,5	41746,1
15	41875,9	41811,8	41794,5	41728,7
16	41860,0	41792,9	41780,0	41709,4
17	41844,5	41772,5	41764,3	41688,7
18	41827,2	41750,7	41747,9	41667,9
19	41808,5	41728,7	41728,7	41645,0
20	41790,0	41704,2	41709,4	41621,2
21	41769,0	41679,5	41688,7	41595,9
22	41747,9	41653,8	41667,9	41570,3
23	41724,7	41625,8	41644,9	41542,8
24	41701,1	41598,3	41621,2	41515,1
25	41675,8	41570,3	41598,3	41486,3
26	41650,3	41539,2	41570,3	41455,9
27	41625,8	41508,0	41542,8	41423,7
28	41598,3	41475,0	41515,1	41390,6
29	—	—	41486,3	—
30	—	—	41455,9	—
31	—	—	41423,7	—
32	—	—	41390,6	—

Tabelle 8. β (2,4), $\lambda = 2488$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	40169,7	—	—
3	40177,6	40165,5	—	40080,8
4	40176,0	40159,3	—	40075,1
5	40173,4	40151,9	40088,6	40066,5
6	40169,7	40144,0	40085,3	40057,2
7	40165,5	40134,8	40080,8	40049,1
8	40159,3	40124,2	40075,1	40039,5
9	40151,9	40113,1	40068,6	40028,1
10	40144,0	40100,7	40060,4	40016,0
11	40134,8	40088,6	40052,5	40002,3
12	40124,2	40072,9	40041,6	39988,6
13	40113,1	40057,2	40031,6	39973,1
14	40100,7	40040,6	40019,2	39956,5
15	40086,7	40023,0	40006,2	39939,2
16	40072,9	40004,1	39991,9	39920,6
17	40057,2	39984,1	39976,6	39901,3
18	40039,5	39963,3	39960,3	39880,1
19	40023,0	39941,6	39941,6	39858,7
20	40004,1	39918,0	39924,2	39836,3
21	39984,1	39894,3	39904,8	39810,4
22	39963,3	39869,0	39883,8	39785,9
23	39941,6	39843,1	39863,4	39759,9
24	39918,0	39815,9	39843,1	39733,4
25	39894,3	39787,9	39821,8	—
26	39869,0	39759,9	39799,0	—
27	39843,1	—	39775,4	—
28	39815,9	—	39749,5	—
29	39787,9	—	—	—
30	39759,9	—	—	—

Tabelle 9. β (2,5), $\lambda = 2602$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	38405,8	—	—
3	38413,3	38401,0	—	38316,2
4	38412,5	38395,1	38327,3	38309,5
5	38408,5	38388,2	38324,5	38301,6
6	38405,7	38380,4	38320,7	38293,5
7	38401,0	38371,2	38316,3	38284,9
8	38395,1	38361,2	38311,7	38275,0
9	38388,2	38350,2	38304,9	38264,3
10	38380,4	38337,0	38297,0	38252,6
11	38371,2	38324,5	38288,8	38239,7
12	38361,2	38309,5	38280,2	38226,0
13	38350,2	38295,3	38268,9	38210,7
14	38338,6	38278,3	38257,4	38194,8
15	38327,3	38261,6	38245,5	38177,7
16	38311,7	38243,1	38231,0	38160,2
17	38297,0	38224,5	38216,4	—
18	38280,2	38202,9	38202,9	—
19	38264,3	38182,0	38184,1	—
20	38245,5	38158,6	—	—
21	38226,0	—	—	—

Tabelle 10. β (3,3), $\lambda = 2326$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	42956,5	—	—
3	42966,1	42953,2	42881,5	42867,4
4	42963,9	42946,9	42879,3	42861,3
5	42961,3	42939,5	42876,0	42854,0
6	42956,5	42931,4	42872,7	42845,9
7	42951,0	42921,5	42867,4	42836,0
8	42944,3	42911,0	42861,3	42828,1
9	42936,6	42899,0	42854,0	42814,5
10	42927,9	42886,1	42845,9	42801,5
11	42918,0	42872,5	42836,0	42787,9
12	42907,1	42856,7	42828,0	42772,7
13	42895,1	42840,2	42814,5	42756,1
14	42881,5	42822,4	42801,5	42738,5
15	42867,4	42804,2	42787,9	42720,2
16	42851,9	42784,5	42772,7	42701,1
17	42836,0	42264,0	42756,1	42680,2
18	42817,4	42742,0	42738,5	42659,0
19	42799,8	42718,8	42720,2	42635,4
20	42778,6	42694,6	42701,1	42611,4
21	42756,8	42669,4	42680,2	—
22	42735,4	—	42659,0	—
23	—	—	42635,4	—
24	42683,6	—	42611,4	—
25	42659,0	—	—	—

Tabelle 11. β (3,4), $\lambda = 2428$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	41164,3	—	—
3	41173,5	41159,3	—	41076,0
4	41171,1	41153,3	41088,5	41070,0
5	41168,0	41147,4	41084,3	41063,7
6	41164,3	41139,1	41081,3	41055,3
7	41159,2	41129,8	41076,0	41046,2
8	41153,3	41119,5	41070,0	41036,4
9	41145,5	41107,6	41063,7	41024,0
10	41136,7	41095,3	41055,3	41011,2
11	41127,9	41081,3	41046,2	40999,1
12	41116,9	41066,6	41036,4	40982,6
13	41105,1	41051,4	41024,0	40967,0
14	41092,6	41034,4	41011,2	40950,0
15	41078,7	41015,9	40999,1	40932,3
16	41063,7	40996,7	40984,6	40914,3
17	41047,9	40976,4	40979,0	40894,1
18	41031,2	40955,2	40952,2	40872,9
19	41013,0	40932,2	40934,1	40852,6
20	40993,7	40909,7	40914,3	—
21	40973,3	40886,4	40894,1	—
22	40952,2	40859,3	40872,9	—
23	40928,9	—	40850,5	—
24	40906,1	—	—	—
25	40881,2	—	—	—
26	40857,0	—	—	—
27	40833,6	—	—	—

Tabelle 12. β (4,2), $\lambda = 2184$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	45754,5	—	—
3	—	45749,9	—	45660,9
4	45760,2	45744,0	45673,8	45654,7
5	45757,7	45736,9	45670,9	45646,9
6	45752,6	45728,8	45667,0	45641,1
7	45746,8	45719,4	45660,9	45630,3
8	45741,1	45709,1	45654,7	45621,7
9	45733,4	45697,2	45646,9	45607,2
10	45724,6	45684,5	45638,0	45593,0
11	45715,0	45670,9	45627,4	45579,7
12	45703,7	45654,6	45616,1	45567,0
13	45691,4	45638,0	45603,0	45549,8
14	45677,8	45621,7	45589,7	45528,3
15	45663,4	45603,0	45574,9	45513,5
16	45646,9	45522,2	45559,0	—
17	45630,3	45560,8	—	—
18	45611,5	45538,6	—	—
19	45593,0	—	—	—
20	45574,9	—	—	—

Tabelle 13. β (4,3), $\lambda = 2275$ Å.

j	$R_1(j)$	$P_1(j)$	$R_2(j)$	$P_2(j)$
1			—	—
2	—	—	—	—
3	43940,3	43927,6	—	43831,7
4	43937,6	43920,8	43848,6	43828,8
5	43934,5	43913,9	43845,7	43823,0
6	43930,1	43905,4	43842,8	43816,6
7	43924,3	43895,7	43835,5	43805,7
8	43917,9	43884,8	43828,8	43795,9
9	43910,2	43873,0	43819,6	43782,7
10	43901,5	43859,4	43810,5	43769,1
11	43891,1	43845,7	43798,8	43752,6
12	43879,4	43828,8	43788,3	43738,7
13	43867,8	43812,3	43776,2	43722,2
14	43854,0	43796,0	43763,4	43705,6
15	43839,4	43776,2	43748,2	43685,7
16	43823,0	43758,0	43731,0	43663,6
17	43805,7	43736,4	43713,0	43641,3
18	42788,3	43713,0	43694,1	43619,6
19	43769,1	43689,4	43671,4	43593,9
20	43748,2	43665,7	43648,3	—
21	43727,8	43641,3	43625,3	—
22	43705,6	—	43602,5	—
23	43681,7	—	—	—
24	43658,3	—	—	—
25	43635,8	—	—	—
26	43612,5	—	—	—

Tabelle 14. γ (0,3), $\lambda = 2594$ Å.

m	$R_2(m)$	$Q_2(m)$	m	$R_2(m)$	$Q_2(m)$
39	39253,2 G	—	55	38811,6	39635,2
40	—	—	56	39852,9	39674,0
41	—	—	57	39893,2	39712,7
42	—	—	58	39934,5	39751,8
43	—	—	59	39977,7	39792,5
44	39407,2	—	60	40023,5	39833,8
45	39440,2	39297,0 G	61	40069,7	39875,3
46	39472,7	—	62	40114,8	39917,6
47	39507,9	—	63	40160,6	39960,9
48	39544,0	39390,3	64	40205,0	40004,6
49	39579,0	39423,4	65	40252,2	40049,4
50	39614,7	39456,6	66	—	40095,2
51	39652,0	39489,8	67	—	40141,8
52	39690,4	39524,4	68	—	40187,1
53	39728,8	39559,6	69	—	40234,4
54	39769,4	39596,5	70	—	40284,7

Tabelle 15. γ (0,4), $\lambda = 2721$ Å.

m	$R_1(m)$	$Q_1(m)$	$R_1'(m)$	$R_2(m)$	$Q_2(m)$	$P_2(m)$	$R_2'(m)$
24	—	—	—	—	—	—	37184,6 G
25	—	—	—	—	—	—	37207,6
26	—	—	—	—	—	—	37232,7
27	—	—	—	—	—	—	37252,8
28	—	—	—	—	—	—	37277,7
29	—	—	—	—	—	—	37304,9
30	—	—	—	—	—	—	37333,1
31	—	—	—	—	—	—	37362,2
32	—	—	—	—	—	—	37388,1
33	—	—	—	—	—	—	37418,0
34	—	—	37289,6 G	—	—	—	37448,1
35	—	—	37315,9	—	—	—	37477,8
36	—	—	37348,0	—	—	—	37508,1
37	—	—	37377,0	—	—	—	37539,7
38	—	—	37406,1	—	—	—	37571,3
39	—	—	37436,7	—	—	—	37604,6
40	—	—	37467,8	—	—	—	37638,4
41	—	—	37499,1	—	—	—	37672,8
42	—	—	37532,5	—	—	—	37707,6
43	—	—	37566,5	—	—	—	37743,0
44	—	—	37601,1	—	—	—	37778,9
45	—	37353,0 G	37637,9	37681,7 G	—	37394,5 G	37817,0
46	—	37382,1	37672,8	37717,1	—	37425,2	37855,4
47	—	37413,4	37707,6	37752,6	—	37455,6	37894,0
48	—	37445,4	37745,1	37789,1	37638,3 G	37483,1	37931,7
49	—	37477,8	37784,6	37826,1	37672,8	37514,6	37978,6
50	37669,2 G	37508,1	37823,9	37863,4	37707,6	37548,5	38017,5
51	37703,3	37541,9	37863,1	37903,1	37745,1	37582,4	38055,0
52	37741,2	37576,0	37903,1	37944,2	37778,9	37616,9	38097,4
53	37778,9	37610,5	37944,1	37983,9	37817,0	37650,9	38142,9
54	37817,0	37645,2	37986,1	38024,7	37855,4	37683,7	38188,5
55	37855,4	37681,9	38028,2	38065,6	37891,4	37718,8	38234,2
56	37893,2	37717,1	38072,0	38106,7	37929,4	37752,6	38280,1

m	$R_1(m)$	$Q_1(m)$	$R_1'(m)$	$R_2(m)$	$Q_2(m)$	$P_2(m)$	$R_2'(m)$
57	37931,9	37752,6	38116,8	38147,7	37967,6	37789,1	38326,4
58	37972,5	37789,1	38159,0	38188,5	38005,5	37823,9	—
59	38013,3	37823,9	38203,1	38228,5	38046,2	37855,4	—
60	38055,0	37863,1	38247,7	38276,4	38087,9	37893,2	—
61	38097,4	37903,1	38291,0	38321,5	38127,8	—	—
62	38140,4	37944,2	38334,5	38365,7	38172,4	—	—
63	38184,3	37983,9	38381,8	38414,0	38217,8	—	—
64	38228,5	38024,7	38431,1	38463,4	38260,3	—	—
65	38273,5	38065,6	38478,7	—	38307,2	—	—
66	38319,3	38108,5	—	—	38354,7	—	—
67	38363,8	38152,1	—	—	38401,4	—	—
68	38408,6	38195,9	—	—	38452,3	—	—
69	38458,1	38240,6	—	—	—	—	—
70	—	38284,0	—	—	—	—	—
71	—	38331,8	—	—	—	—	—
72	—	38377,8	—	—	—	—	—
73	—	38426,2	—	—	—	—	—
74	—	38475,2	—	—	—	—	—

Tabelle 16. γ (0,5), $\lambda = 2858$ Å.

m	$R_1(m)$	$Q_1(m)$	$P_1(m)$	$R_1'(m)$	$R_2(m)$	$Q_2(m)$	$P_2(m)$	$R_2'(m)$
1			—			—	—	
2		—	—		35102,7	—	—	
3	34987,8	—	—		35105,1	—	—	—
4	34990,6	—	—	—	35109,5	—	—	—
5	34994,8	34979,1	34962,8	—	35114,6	—	—	35126,5
6	35000,6	34982,5	34961,4	35012,7	35120,2	—	35080,5	35133,4
7	35006,3	34985,0	34960,9	35023,9	35126,5	—	35081,3	35144,3
8	35012,7	34988,0	34961,3	35034,2	35133,4	—	35082,6	35155,3
9	35020,3	34992,6	34962,2	35045,0	35139,0	35114,6	35085,1	35166,4
10	35028,1	34997,4	34962,8	35056,5	35148,2	35120,2	35086,9	35178,0
11	35036,9	35002,6	34964,8	35068,1	35155,3	35126,5	35091,3	35190,4
12	35046,6	35009,2	34968,3	35080,5	35166,4	35133,4	35094,1	35204,6
13	35056,5	35016,0	34972,1	35094,1	35178,0	35141,3	35098,1	35219,9
14	35068,1	35023,9	34977,2	35109,5	35190,4	35150,3	35105,1	35233,8
15	35080,5	35032,3	34982,5	35126,5	35204,6	35160,2	35110,8	35247,5
16	35094,1	35041,7	34987,9	35144,3	35219,9	35170,7	35118,6	35265,4
17	35105,1	35051,6	34994,8	35160,2	35233,8	35181,8	35126,5	35283,4
18	35120,2	35062,2	35002,6	35178,0	35249,1	35193,8	35134,5	35301,8
19	35133,4	35073,4	35009,2	35193,8	35265,4	35206,3	35144,3	35323,6
20	35148,2	35085,1	35020,3	35210,2	35281,6	35219,9	35155,3	35340,5
21	35164,8	35098,1	35028,1	35226,4	35299,2	35233,8	35166,4	35361,2
22	35181,8	35110,8	35038,0	35245,4	35317,5	35249,1	35178,0	35382,3
23	35198,8	35126,5	35048,8	35267,4	35336,2	35265,4	35190,4	35404,8
24	35216,8	35141,3	35060,7	35289,5	35356,3	35280,3	35204,6	35427,3
25	35235,5	35155,3	35073,4	35311,7	35376,6	35297,1	35219,9	—
26	35255,3	35172,5	35086,9	35334,1	35397,9	35315,7	35235,5	—
27	35275,8	35190,4	35102,7	35357,6	35419,8	35334,1	35251,3	—
28	35297,1	35208,1	35118,6	35382,3	35443,6	35354,3	35267,4	—
29	35320,5	35226,4	35133,4	35407,3	—	35374,5	35286,4	—
30	35340,5	35245,4	35148,2	35435,2	—	35394,6	—	—

m	R_1(m)	Q_1(m)	P_1(m)	R'_1(m)	R_2m	Q_2(m)	P_2(m)	R'_2(m)
31	35364,2	35265,4	35164,8	—	—	35414,9	—	—
32	35388,0	35286,4	35181,8	—	—	35435,2	—	—
33	35412,9	35308,1	35198,8	—	—	—	—	—
34	35438,2	35330,7	35216,8	—	—	—	—	—
35	—	35354,3	35235,5	—	—	—	—	—
36	—	35374,5	35255,3	—	—	—	—	—
37	—	35397,9	35275,8	—	—	—	—	—
38	—	35423,3	35297,1	—	—	—	—	—
39	—	35447,3	35320,5	—	—	—	—	—
40	—	—	35366,5	—	—	—	—	—
41	—	—	35393,0	—	—	—	—	—
42	—	—	35419,8	—	—	—	—	—
43	—	—	35447,3	—	—	—	—	—
44	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 17. γ (0,6), $\lambda = 3007$ Å.

m	R_1(m)	Q_1(m)	P_1(m)	R'_1(m)	R_2(m)	Q_2(m)	P_2(m)	R'_2(m)
1			—			—	—	
2		—	—		—	—	—	
3	33250,3	—	—		—	—	—	—
4	33253,9	—	33229,1	—	—	33366,8	33350,6	—
5	33257,9	33244,0	33227,1	—	33384,8	33370,3	33354,6	—
6	33264,1	33247,5	33226,7	33276,0	33390,9	33374,5	33357,1	—
7	33270,7	33250,3	33226,1	33285,8	33399,4	33380,8	33360,0	33415,8
8	33278,2	33253,9	33226,2	33298,2	33408,8	33387,7	33361,5	33427,6
9	33285,8	33257,9	33228,9	33312,6	33418,7	33392,7	33364,4	33438,6
10	33294,3	33264,1	33231,1	33323,1	33427,6	33399,4	33366,8	33453,0
11	33303,2	33270,7	33232,2	33334,3	33438,6	33406,8	33374,5	33467,2
12	33312,6	33275,9	33235,6	33347,9	33450,2	33415,8	33380,8	33483,2
13	33323,2	33283,4	33239,5	33361,5	33463,0	33425,6	33385,0	33498,2
14	33334,3	33291,4	33244,0	33374,5	33475,8	33436,0	33395,7	33515,4
15	33347,9	33300,5	33250,3	33387,7	33492,2	33448,2	33404,2	33533,9
16	33361,5	33310,2	33257,9	33406,8	33509,6	33460,0	—	33554,8
17	33374,5	33320,3	33264,1	33425,6	33523,3	33473,2	—	33573,2
18	33387,7	33331,8	33270,7	—	33537,4	33483,2	—	—
19	33404,2	33343,9	33283,4	—	33551,0	33494,3	—	—
20	33418,7	33357,1	33291,4	—	33568,8	33505,6	—	—
21	33436,0	33370,3	33303,2	—	—	33517,7	—	—
22	33453,0	33384,9	—	—	—	33530,3	—	—
23	33470,8	33399,4	—	—	—	33545,1	—	—
24	33490,0	33415,8	—	—	—	33562,4	—	—
25	33509,6	33431,6	—	—	—	—	—	—
26	33530,3	33448,2	—	—	—	—	—	—
27	33551,0	33467,2	—	—	—	—	—	—
28	33573,2	33486,3	—	—	—	—	—	—
29	—	33505,6	—	—	—	—	—	—
30	—	33526,8	—	—	—	—	—	—
31	—	33546,6	—	—	—	—	—	—
32	—	33566,6	—	—	—	—	—	—

Tabelle 18. γ (1,0), $\lambda = 2154$ Å.

m	Q_1 (m)	P_1 (m)	R_1' (m)	Q_2 (m)	P_2 (m)	R_2' (m)
1		46414,7		—	46535,1	
2	—	46409,0		—	46529,4	
3	—	46405,6		—	46526,6	—
4	—	46402,5	—	—	46523,7	—
5	—	46399,6	46448,6	—	46521,0	—
6	—	46397,2	46454,2	—	46519,2	46572,2
7	—	46394,9	46461,7	—	46517,9	46581,6
8	—	46392,9	46469,3	—	46517,1	46591,2
9	—	46391,8	46481,3	—	46516,7	46601,1
10	—	46391,0	46489,8	—	46516,9	46611,7
11	—	46390,7	46499,6	—	46517,7	46622,9
12	—	46390,9	46509,7	—	46518,8	46634,3
13	—	46391,6	46521,1	—	46520,7	46646,0
14	—	46393,0	46532,9	—	46523,5	46659,5
15	—	46394,8	46545,2	—	46526,6	46673,3
16	—	46397,1	46558,4	—	46530,7	46687,3
17	—	46399,6	46571,7	—	46535,1	46701,6
18	—	46402,5	46585,4	—	46540,0	46716,0
19	—	46405,6	46599,4	—	46545,7	46731,6
20	—	46411,7	46613,6	—	46551,7	46747,6
21	—	46416,6	46628,3	—	46558,4	46763,8
22	—	46422,3	46643,6	—	46565,9	46781,0
23	—	46427,6	46659,6	—	46573,4	46798,8
24	—	46434,5	46676,2	—	46581,6	46818,2
25	—	46440,1	46693,4	—	46590,5	46837,3
26	—	46448,6	46711,1	—	46600,0	46856,5
27	—	46456,2	46729,3	—	46609,9	46876,3
28	—	46466,5	46747,8	—	46620,6	46896,3
29	—	—	46766,9	—	46631,4	46918,3
30	—	—	46786,2	—	46642,5	46940,3
31	—	—	46807,0	—	46652,9	46963,4
32	—	—	46828,1	—	46669,3	46985,8
33	—	—	46851,0	—	46682,4	47010,0
34	—	—	46872,4	—	46697,1	47034,9
35	—	—	46893,5	—	46712,2	47062,3
36	—	—	46916,7	46847,9S	46727,5	47086,8
37	—	—	46940,7	46867,7	46743,6	47112,0
38	—	—	46963,4	46887,4	46759,9	47138,1
39	—	—	46989,9	46909,7	46776,8	47164,1
40	—	—	47014,2	46932,2	46794,3	47191,8
41	—	—	47039,5	46953,3	46811,9	47219,5
42	—	—	47066,2	46974,5	46830,2	47247,8
43	—	—	47092,1	46997,2	46848,7	47276,8
44	—	—	47120,1	47018,4	46867,5	47306,6
45	46847,9S	—	47147,8	47040,0	46887,4	47335,7
46	46872,4	—	47177,0	47062,3	46907,7	47367,0
47	46896,9	—	47205,2	47086,8	46928,7	—
48	46924,1	—	47234,4	47112,0	46950,4	—
49	46950,4	—	47264,6	47138,1	46973,0	—
50	46976,6	—	47303,3	47164,1	46997,2	—
51	47004,2	—	47335,7	47191,8	47018,4	—
52	47033,7	—	47370,6	47219,5	47042,3	—
53	47062,3	—	—	47247,8	47066,2	—
54	47092,0	—	—	47274,6	47091,2	—

m	$Q_1(m)$	$P_1(m)$	$R_1'(m)$	$Q_2(m)$	$P_2(m)$	$R_2'(m)$
55	47120,1	—	—	47303,3	47115,9	—
56	47147,8	—	—	47331,8	47142,4	—
57	47177,0	—	—	47362,6	47168,7	—
58	47205,2	—	—	—	47196,3	—
59	47234,4	—	—	—	—	—
60	47264,6	—	—	—	—	—
61	47297,6	—	—	—	—	—
62	47331,8	—	—	—	—	—
63	47367,0	—	—	—	—	—

Tabelle 19. γ (1,3), $\lambda = 2446$ Å.

m	$R_1(m)$	$Q_1(m)$	$R_2(m)$	$Q_2(m)$
1				—
2		—	—	—
3	—	—	41000,9	—
4	—	—	41004,3	—
5	—	—	41009,6	—
6	—	—	41015,6	—
7	—	—	41022,4	—
8	—	—	41029,6	—
9	—	—	41037,9	—
10	—	—	41044,2	41012,5
11	—	—	41054,1	41019,9
12	40937,3	—	41064,2	41028,0
13	40945,2	—	41074,7	41035,9
14	40955,2	—	41085,5	41043,7
15	40965,9	—	41097,2	41049,7
16	40977,1	—	41109,5	41057,5
17	40987,8	40937,3	41120,6	41065,2
18	40998,5	40943,5	41133,5	41074,8
19	41012,3	40951,8	41145,3	41085,1
20	41024,9	40960,9	41159,8	41096,8
21	41038,5	40970,8	41174,6	41109,1
22	41052,8	40981,4	41192,3	41120,6
23	41068,3	40993,1	41207,0	41133,7
24	41084,7	41006,9	41224,0	41149,0
25	41100,7	41019,9	41242,5	41163,5
26	41117,8	41033,2	41261,9	41178,7
27	41135,0	41047,1	41281,0	41194,4
28	41152,8	41061,8	41300,4	41211,0
29	41171,6	41077,9	41320,9	41228,7
30	41190,9	41093,1	41344,0	41247,4
31	41211,5	41109,5	41366,1	41266,3
32	41233,6	41127,6	41388,6	41285,4
33	41252,4	41145,2	41412,4	41306,0
34	41274,3	41163,1	41436,5	41327,0
35	41296,3	41181,5	41461,3	41348,9
36	41320,5	41202,8	41486,5	41371,3
37	41344,4	41224,6	41513,3	41394,3
38	41369,2	41247,0	41541,8	41418,3
39	41394,3	41269,3	41569,0	41442,5
40	41422,2	41292,4	41596,9	41467,2
41	41449,8	41316,5	41625,0	41492,8

m	$R_1(m)$	$Q_1(m)$	$R_2(m)$	$Q_2(m)$
42	41477,2	41340,9	41654,0	41518,4
43	41506,0	41366,2	41685,9	41545,5
44	41534,4	41392,8	41717,4	41571,5
45	41563,9	41420,7	41745,0	41601,1
46	41596,8	41449,8	41777,2	41630,5
47	41629,0	41480,8	41811,9	41661,6
48	41665,6	41513,4	41846,3	41693,9
49	41701,8	41545,6	41880,6	41727,2
50	41737,6	41580,4	41918,0	41763,0
51	41775,5	41614,8	41955,6	41797,6
52	41812,0	41652,2	41995,7	41833,5
53	41852,4	41689,6	42036,3	41869,8
54	41895,2	41727,2	42077,9	41906,1
55	41937,4	41766,9	42121,1	41943,3
56	41979,5	41809,0	42163,6	41981,8
57	42025,9	41852,4	—	42022,2
58	42069,9	41896,4	—	42063,9
59	42121,1	41941,8	—	42107,3
60	42170,0	41989,8	—	42150,6
61	—	42038,9	—	—
62	—	42087,2	—	—
63	—	42137,3	—	—

Tabelle 20. γ (1,4), $\lambda = 2558$ Å.

m	$R_1(m)$	$R_2(m)$	$Q_2(m)$
34	—	39664,3G	39556,5G
35	—	39690,4	39579,0
36	—	39717,0	39602,7
37	39557,6G	39744,2	39627,0
38	39603,7	39772,0	39652,0
39	39630,2	39800,7	39677,6
40	39657,5	39829,8	39703,4
41	39685,1	39859,0	39728,8
42	39713,3	39888,9	39757,8
43	39742,3	39920,2	39786,1
44	39771,8	39951,8	39815,0
45	39801,7	39985,2	39844,4
46	39831,9	40020,8	39875,3
47	39863,8	40056,7	39907,9
48	39896,5	40088,3	39940,5
49	39930,6	40125,5	39971,9
50	39963,1	40160,6	40004,6
51	39998,9	40196,2	40038,4
52	40033,2	40234,4	40070,7
53	40070,7	40273,1	40104,8
54	40104,8	40313,3	40141,8
55	40141,8	—	40179,7
56	40179,7	—	40217,4
57	40217,4	—	40255,3
58	40257,1	—	—
59	40294,0	—	—
60	40333,0	—	—

Tabelle 21. γ (1,5), $\lambda = 2679$ Å.

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	P_1 (m)	R_1' (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
1			—			—
2		—	—		—	37438,0
3	37329,8	37322,3	—		—	37439,4
4	37333,1	37322,1	—	—	37450,9	37439,6
5	37337,7	37323,0	37304,9	—	37455,6	37441,7
6	37342,9	37324,1	37303,1	—	37461,2	37443,8
7	37348,2	37326,1	37302,7	—	37467,8	37445,4
8	37354,4	37329,8	37301,7	—	37472,5	37450,9
9	37362,2	37333,1	37302,5	37386,1	37480,8	37455,6
10	37369,8	37337,7	37303,8	37398,5	37489,8	37461,2
11	37377,0	37342,9	37304,9	37409,2	37498,7	37467,8
12	37386,1	37348,5	37306,9	37421,0	37508,1	37472,5
13	37396,1	37354,8	37309,4	37434,3	37518,3	37480,8
14	37406,1	37362,2	37313,8	37448,1	37530,5	37489,8
15	37418,0	37369,8	37318,8	37461,2	37543,1	37498,7
16	37430,6	37378,4	37324,1	37477,8	37557,1	37508,1
17	37442,9	37388,1	37329,8	37493,7	37571,3	37518,3
18	37455,6	37398,5	37337,7	37510,5	37585,4	37530,5
19	37467,8	37409,2	37345,9	37527,7	37601,1	37543,1
20	37483,1	37421,0	37354,4	37543,1	37616,9	37554,8
21	37498,7	37433,8	37362,2	37563,1	37633,0	37568,1
22	37514,6	37446,2	37372,7	37582,4	37650,9	37582,4
23	37530,5	37459,8	37383,5	37601,1	37668,4	37597,8
24	37548,5	37474,1	37396,1	37620,6	37688,6	37613,8
25	37566,5	37489,8	37406,1	—	37707,6	37629,9
26	37585,4	37505,0	37418,0	—	37728,2	37647,2
27	37604,6	37520,6	37430,6	—	37749,0	37665,2
28	37624,7	37536,6	37442,9	—	37771,2	37683,7
29	37645,2	37553,3	37455,6	—	37793,9	37703,6
30	37666,5	37571,3	37472,5	—	37817,0	37723,9
31	37688,6	37590,6	37488,2	—	37841,4	37745,1
32	37711,8	37610,5	37504,8	—	37866,1	37766,6
33	37735,0	37629,9	37522,7	—	37891,4	37789,1
34	37759,5	37650,9	37539,7	—	37917,4	37812,0
35	37784,6	37672,8	37557,1	—	37944,2	37836,1
36	37810,0	37695,6	37576,7	—	37972,5	37860,3
37	37836,1	37718,8	37597,8	—	38001,2	37886,6
38	37863,4	37743,0	37616,9	—	38030,3	37911,8
39	37891,4	37766,6	37637,9	—	38061,9	37939,0
40	37917,4	37793,9	—	—	38092,0	37966,3
41	37948,9	37817,0	—	—	38122,8	37995,7
42	37978,6	37843,7	—	—	38155,8	38024,7
43	38009,4	37872,2	—	—	38188,5	38055,0
44	38040,6	37900,9	—	—	38222,7	38085,0
45	38072,1	37930,4	—	—	38257,2	38116,8
46	38104,3	37961,2	—	—	38291,0	38147,9
47	38138,0	37991,4	—	—	38326,4	38180,5

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	P_1 (m)	R_1' (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
48	38172,4	38023,7	—	—	38362,0	38213,1
49	38207,7	38055,2	—	—	38397,6	38241,6
50	38243,2	38087,9	—	—	38432,1	38276,4
51	—	38122,8	—	—	38469,7	—

Tabelle 22. γ (2,2), $\lambda = 2222$ Å.

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
1				—
2		—	—	—
3	45008,5	45001,1	—	—
4	45012,5	45001,8	45140,4	—
5	45017,4	45002,9	45143,6	45127,1
6	45022,6	45004,6	45148,0	45128,0
7	45029,5	45008,5	45152,7	45130,7
8	45035,2	45011,1	45158,8	45134,1
9	45042,0	45013,9	45164,3	45137,4
10	45047,9	45017,4	45170,8	45140,4
11	45055,7	45022,0	45177,8	45145,0
12	45064,6	45025,4	45185,7	45150,2
13	45073,7	45029,5	45194,7	45156,2
14	45083,6	45034,3	45204,4	45163,4
15	45092,2	45039,5	45215,4	45170,8
16	45101,4	45045,3	45228,0	45178,3
17	45109,4	45051,6	45237,5	45188,1
18	45119,3	45058,6	45249,4	45194,7
19	45129,5	45065,9	45261,8	45204,4
20	45140,4	45074,6	45275,2	45214,2
21	45152,7	45084,0	45288,6	45222,1
22	45165,8	45094,3	45304,1	45233,5
23	45179,6	45105,7	45319,1	45244,7
24	45193,7	45116,3	45334,4	45257,5
25	45208,3	45126,9	45350,8	45271,0
26	45222,1	45137,4	45367,4	45284,7
27	45237,7	45148,0	45386,1	45298,6
28	45254,0	45159,5	45403,6	45313,1
29	45271,0	45173,4	45423,1	45328,8
30	45288,6	45188,1	45440,9	45344,0
31	45305,7	45204,4	45461,0	45361,6
32	45324,2	45221,0	45481,4	45379,5
33	45344,0	45234,4	45502,8	45399,8
34	45364,0	45250,4	—	45420,5
35	45384,5	45267,7	—	45440,9
36	45405,7	45284,7	—	45464,2
37	45427,4	45304,1	—	45488,9

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
38	45449,9	45323,8	—	—
39	45473,7	45344,0	—	—
40	45499,0	45367,4	—	—
41	45524,3	45388,5	—	—
42	—	45410,6	—	—
43	—	45433,2	—	—
44	—	45457,0	—	—
45	—	45481,4	—	—
46	—	45506,9	—	—

Tabelle 23. γ (2,4), $\lambda = 2417$ Å.

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
1				—
2		—	—	—
3	41402,1	—	41521,4	—
4	41404,7	—	41524,9	—
5	41408,3	—	41530,0	—
6	41412,4	—	41534,4	—
7	41418,3	41399,2	41538,7	—
8	41425,5	41402,1	41545,3	—
9	41432,5	41404,7	41552,1	—
10	41439,5	41408,3	41561,4	41530,1
11	41446,9	41412,4	41569,1	41535,4
12	41454,3	41418,3	41580,4	41541,8
13	41464,6	41425,3	41589,0	41549,9
14	41473,6	41432,5	41600,9	41556,3
15	41484,4	41437,3	41610,1	41563,9
16	41492,9	41445,9	41621,9	41573,1
17	41505,9	41452,6	41635,6	41583,3
18	41518,0	41460,8	41648,7	41593,7
19	41530,1	41467,2	41661,8	41604,2
20	41541,8	41477,2	41677,9	41614,8
21	41556,3	41489,8	41691,9	41625,2
22	41571,5	41500,8	41707,4	41638,5
23	41586,4	41512,7	41723,5	41652,4
24	41601,3	41524,9	41740,8	41665,8
25	41617,8	41538,0	41760,1	41682,6
26	41635,6	41552,1	41777,2	41699,0
27	41652,6	41566,7	41797,6	41713,2
28	41668,9	41580,4	41817,1	41727,2
29	41687,7	41594,9	41837,2	41744,9
30	41707,4	41610,1	41859,4	41763,1
31	41727,2	41628,5	41880,6	41782,9
32	41749,1	41644,3	41902,6	41800,3
33	41770,5	41661,8	41926,5	41819,7

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
34	41791,4	41680,2	41951,1	41839,5
35	41814,0	41699,0	41976,5	41861,0
36	41837,1	41720,2	42002,9	41883,4
37	41861,0	41742,3	42029,2	41907,5
38	41888,3	41763,1	42056,6	41933,3
39	41912,9	41783,0	42083,4	41959,2
40	41937,4	41806,2	42112,1	41984,7
41	41963,8	41830,0	42140,0	42009,5
42	41989,9	41852,4	42169,9	—
43	42018,8	41880,6	—	—
44	42049,6	41907,5	—	—
45	42077,9	41935,6	—	—
46	42108,7	41963,8	—	—
47	42140,0	—	—	—

Tabelle 24. $\gamma = (3,5)$, $\lambda = 2385$ Å.

m	R_1 (m)	Q_1 (m)	R_2 (m)	Q_2 (m)
1				—
2		—	—	—
3	41912,9	—	42034,8	—
4	41916,3	41906,1	42036,3	42022,2
5	41921,2	41907,5	42039,0	42025,9
6	41926,5	41910,7	42045,0	42027,0
7	41933,3	41912,9	42049,6	42029,2
8	41937,4	41916,3	42056,6	42034,9
9	41943,3	41918,0	42063,9	42038,9
10	41951,1	41921,2	42069,9	42041,8
11	41959,2	41925,0	42077,9	42049,6
12	41967,7	41929,9	42087,2	42054,7
13	41976,5	41935,6	42098,3	42061,4
14	41985,7	41941,8	42108,7	42067,8
15	41995,7	41948,1	42121,1	42077,9
16	42007,0	41955,6	42134,1	42083,4
17	42018,8	41963,8	42146,3	42093,8
18	42029,2	41973,5	—	—
19	42041,8	41981,8	—	—
20	42054,7	41989,9	—	—
21	42067,8	41999,8	—	—
22	42081,6	42009,5	—	—
23	42096,6	42022,2	—	—
24	42112,1	42034,9	—	—
25	42127,9	42049,6	—	—
26	42146,3	42063,9	—	—
27	42163,6	42077,9	—	—
28	—	42093,8	—	—
29	—	42112,1	—	—
30	—	42131,6	—	—
31	—	42152,9	—	—

II. und III. Position des Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen (wie bei den früheren Untersuchungen) teils auf Perutz-Extrarapid-, teils auf Schumann-Platten gemacht. Als Lichtquelle diente für die γ-Banden vorwiegend der Gleichstrom-Hochspannungs-Lichtbogen, für die β-Banden ausschließlich das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. Die Expositionsdauer betrug von wenigen Minuten bis 12 Stunden, je nach der Helligkeit der einzelnen Banden. Die Wellenlängen des Vergleichs-Eisenlichtbogens wurden teils aus Kaysers Handbuch, Bd. VI und VII, teils den Photographien des Hilgerschen Laboratoriums entnommen. Während Jenkins, Barton und Mulliken ihre Messungen genauer als auf 0,01 Å, Guillery genauer als auf 0,02 Å, Schmid genauer als auf 0,03 Å angeben, sind die Messungen von König und besonders von v. Farkas weniger genau (die Abweichungen überstiegen aber gewöhnlich nicht 0,05 Å). Die Ursache der geringeren Beobachtungsgenauigkeit ist darin zu suchen, daß die Banden, die den Gegenstand der letztgenannten Untersuchungen bildeten, mehr zusammenfallende Linien enthalten, ferner daß auch die zu verschiedenen Banden gehörenden Linien vielmehr einander überlagert sind, als es bei den vorhergenannten Untersuchungen der Fall war.

III. Rotationsterme. In der Tabelle III ihrer Arbeit geben Jenkins, Barton und Mulliken die zu den $n' = 0, 1, 2, 3$ Anfangsvibrationsquantenzahlen der $^2\Pi_i$-Anfangsniveaus und zu den $n'' = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16$ Endvibrationsquantenzahlen der $^2\Pi_i$-Endniveaus der β-Banden gehörenden $\Delta_2 F_i'$- bzw. $\Delta_2 F_i''$-Rotationstermdifferenzen als Funktionen der Laufzahl j (im Mittelwert der — bei den einzelnen Banden erhaltenen — Zahlenwerte) wieder. Die Tabellen 5 bis 8 von Guillery enthalten die zum Anfangs-$^2\Sigma$-Niveau (bei $n' = 0,1$) und die zu den End-$^2\Pi_i$-Niveaus (bei $n'' = 2, 3, 4$) der γ-Banden gehörenden ΔF- bzw. Δf_i-Rotationstermdifferenzen (und zwar die einzeln erhaltenen Werte); ebenso sind in Schmids Tabellen 8a bis 9b die zu denselben Niveaus gehörenden ΔF- bzw. Δf_i-Werte (auch hier einzeln) für die Vibrationsquantenzahlen $n' = 0, 1, 2, 3$ bzw. $n'' = 0, 1, 2, 3, 4$ angegeben.

Auf Grund der Tabellen 3 bis 24 der vorliegenden Arbeit wurden auch die Rotationstermdifferenzen $\Delta_2 F_i'$, $\Delta_2 F_i''$, ΔF, Δf_i berechnet. Wegen Raumersparnis aber geben wir dies Zahlenmaterial hier nicht wieder.

Nun wurden aus allen zur Verfügung stehenden Daten Mittelwerte gebildet, und zwar:

Aus Guillerys Tabellen 5 und 6, aus Schmids Tabellen 8a, 8b und den Tabellen 14 bis 24 der vorliegenden Arbeit bekommt man ΔF-

Werte für das $^2\Sigma$-Anfangsniveau der γ-Banden. Die Ergebnisse sind hier in der Tabelle 25 wiedergegeben.

Aus Guillerys Tabellen 7 und 8, aus Schmids Tabellen 9a und 9b und aus den Tabellen 14 bis 24 der vorliegenden Arbeit bekommt man Δf_i-Werte für das $^2\Pi$-Endniveau der β- und γ-Banden. Die Ergebnisse sind hier in den Tabellen 26 und 27 wiedergegeben.

Aus Jenkins, Barton und Mullikens Tabelle III, $\Delta_2 F_i''$ für $n'' = 4$ und $n'' = 5$ (welche von ihnen zur Auswertung der Rotationskonstanten nicht in Anspruch genommen worden sind), aus den Tabellen 8 bis 13 der vorliegenden Arbeit erhaltenen $\Delta_2 F_i''$-Werten und aus entsprechenden Kombinationen der $\Delta F_i''$-Werte der Tabellen 26 und 27 der vorliegenden Arbeit bekommt man $\Delta_2 F_i''$-Werte für das $^2\Pi$-Endniveau der β- und γ-Banden. Die Ergebnisse sind hier in den Tabellen 28 und 29 wiedergegeben. Diese Tabellen stellen also die Fortsetzung bzw. Ergänzung der Tabelle III von Jenkins, Barton, Mulliken für die Vibrationsendzustände $n'' = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ dar.

In den Tabellen 25 bis 29 benutzen wir dieselben Bezeichnungen, wie Mulliken* in seiner Arbeit: „Electronic States ... VII" auf den S. 413 und 414 in der Fig. 5 und Tabelle XI. (Die Zahlen in den schmalen Rubriken der Tabellen 25 bis 29 geben die Anzahl jener Daten an, welche bei der Mittelwertbildung in Betracht gezogen wurden.)

Bei dem zur Verfügung stehenden Auflösungsvermögen konnte die A—B-Aufspaltung (σ- oder Λ-Type doubling) nicht gemessen werden. Die ΔF-Differenzen der Tabellen 25 bis 27 sind daher ohne Abzug der δF-Korrektionen angegeben.

Um die Rotationskonstanten zu ermitteln, wurden von Jenkins, Barton und Mulliken die Wertereihen der $\Delta_2 F(j)$-Differenzen als Funktionen dritten Grades für j angesetzt und deren Koeffizienten nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Für $F(j)$ erhielten diese Forscher durch Integration Funktionen vierten Grades und betrachteten die Koeffizienten des quadratischen Gliedes in $F(j)$ als Rotationskonstante B. Prüft man aber ihre Tabelle IV, so stellt sich heraus, daß sich (besonders für das Endniveau) nicht nur die absoluten Größen, sondern auch die Vorzeichen der Koeffizienten des quadratischen und kubischen Gliedes in $\Delta F(j)$, sowie die der Absolutglieder der Näherungsfunktionen in ganz ungeordneter Weise ändern. Ähnliche Feststellungen konnten wir machen, als wir nach

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 338, 1928.

Tabelle 25. $^2\Sigma$.

ΔF_1	ΔF_2	n' = 0		n' = 1		n' = 2		n' = 3	
$^1/_2$ — $^3/_2$		3,9	20	4,0	5	—	—	—	—
$^3/_2$ — $^5/_2$	$^1/_2$ — $^3/_2$	7,7	24	8,2	8	7,7	1	7,4	1
$^5/_2$ — $^7/_2$	$^3/_2$ — $^5/_2$	11,8	23	11,5	9	—	—	12,0	1
$^7/_2$ — $^9/_2$	$^5/_2$ — $^7/_2$	16,1	27	16,0	10	15,6	1	15,9	3
$^9/_2$ — $^{11}/_2$	$^7/_2$ — $^9/_2$	19,8	32	19,5	10	20,1	3	19,4	4
$^{11}/_2$ — $^{13}/_2$	$^9/_2$ — $^{11}/_2$	23,8	35	23,6	12	24,0	4	23,1	4
$^{13}/_2$ — $^{15}/_2$	$^{11}/_2$ — $^{13}/_2$	27,8	34	27,7	12	27,1	5	26,6	4
$^{15}/_2$ — $^{17}/_2$	$^{13}/_2$ — $^{15}/_2$	31,9	36	31,8	14	30,9	5	30,4	4
$^{17}/_2$ — $^{19}/_2$	$^{15}/_2$ — $^{17}/_2$	35,5	35	35,6	14	34,5	5	33,1	4
$^{19}/_2$ — $^{21}/_2$	$^{17}/_2$ — $^{19}/_2$	39,6	37	39,3	14	38,6	6	37,6	4
$^{21}/_2$ — $^{23}/_2$	$^{19}/_2$ — $^{21}/_2$	43,5	37	43,2	14	42,9	6	41,3	4
$^{23}/_2$ — $^{25}/_2$	$^{21}/_2$ — $^{23}/_2$	47,3	39	47,3	14	47,0	6	45,6	4
$^{25}/_2$ — $^{27}/_2$	$^{23}/_2$ — $^{25}/_2$	51,5	39	51,3	14	50,7	6	49,4	4
$^{27}/_2$ — $^{29}/_2$	$^{25}/_2$ — $^{27}/_2$	55,5	40	55,1	14	54,2	6	53,7	4
$^{29}/_2$ — $^{31}/_2$	$^{27}/_2$ — $^{29}/_2$	59,8	42	59,4	14	58,2	6	58,1	4
$^{31}/_2$ — $^{33}/_2$	$^{29}/_2$ — $^{31}/_2$	63,1	41	63,2	14	61,8	6	62,9	4
$^{33}/_2$ — $^{35}/_2$	$^{31}/_2$ — $^{33}/_2$	67,5	39	66,9	15	65,2	6	65,8	3
$^{35}/_2$ — $^{37}/_2$	$^{33}/_2$ — $^{35}/_2$	71,4	39	70,8	15	69,2	6	69,1	3
$^{37}/_2$ — $^{39}/_2$	$^{35}/_2$ — $^{37}/_2$	75,2	39	74,7	15	72,2	6	73,5	3
$^{39}/_2$ — $^{41}/_2$	$^{37}/_2$ — $^{39}/_2$	79,2	38	78,4	15	77,9	6	77,5	3
$^{41}/_2$ — $^{43}/_2$	$^{39}/_2$ — $^{41}/_2$	83,1	38	82,6	15	82,4	6	81,2	3
$^{43}/_2$ — $^{45}/_2$	$^{41}/_2$ — $^{43}/_2$	87,1	37	86,4	15	85,6	6	85,7	3
$^{45}/_2$ — $^{47}/_2$	$^{43}/_2$ — $^{45}/_2$	91,2	37	90,3	15	88,8	6	88,7	3
$^{47}/_2$ — $^{49}/_2$	$^{45}/_2$ — $^{47}/_2$	94,9	36	93,9	14	93,0	6	92,8	3
$^{49}/_2$ — $^{51}/_2$	$^{47}/_2$ — $^{49}/_2$	99,0	36	98,5	14	96,0	6	96,5	3
$^{51}/_2$ — $^{53}/_2$	$^{49}/_2$ — $^{51}/_2$	102,7	36	102,0	14	99,7	6	99,9	2
$^{53}/_2$ — $^{55}/_2$	$^{51}/_2$ — $^{53}/_2$	106,7	34	105,8	14	104,4	6	103,6	1
$^{55}/_2$ — $^{57}/_2$	$^{53}/_2$ — $^{55}/_2$	110,6	31	109,7	14	109,2	6	106,0	1
$^{57}/_2$ — $^{59}/_2$	$^{55}/_2$ — $^{57}/_2$	114,4	30	113,8	14	113,2	6	110,6	1
$^{59}/_2$ — $^{61}/_2$	$^{57}/_2$ — $^{59}/_2$	118,6	26	117,6	14	117,0	6	114,4	1
$^{61}/_2$ — $^{63}/_2$	$^{59}/_2$ — $^{61}/_2$	122,5	25	122,0	14	120,2	6	119,2	1
$^{63}/_2$ — $^{65}/_2$	$^{61}/_2$ — $^{63}/_2$	126,4	25	125,3	14	124,7	6	121,9	1
$^{65}/_2$ — $^{67}/_2$	$^{63}/_2$ — $^{65}/_2$	130,5	25	129,5	14	129,4	5	127,3	1
$^{67}/_2$ — $^{69}/_2$	$^{65}/_2$ — $^{67}/_2$	134,3	23	133,1	12	133,6	5	—	—
$^{69}/_2$ — $^{71}/_2$	$^{67}/_2$ — $^{69}/_2$	138,2	23	137,5	11	137,7	5	—	—
$^{71}/_2$ — $^{73}/_2$	$^{69}/_2$ — $^{71}/_2$	142,1	23	141,4	11	141,7	5	—	—
$^{73}/_2$ — $^{75}/_2$	$^{71}/_2$ — $^{73}/_2$	145,9	22	145,0	11	145,6	5	—	—
$^{75}/_2$ — $^{77}/_2$	$^{73}/_2$ — $^{75}/_2$	149,7	20	149,5	11	149,3	4	—	—
$^{77}/_2$ — $^{79}/_2$	$^{75}/_2$ — $^{77}/_2$	153,6	19	153,5	11	154,1	3	—	—
$^{79}/_2$ — $^{81}/_2$	$^{77}/_2$ — $^{79}/_2$	157,4	19	157,5	10	156,3	3	—	—
$^{81}/_2$ — $^{83}/_2$	$^{79}/_2$ — $^{81}/_2$	161,1	18	161,1	10	160,2	2	—	—
$^{83}/_2$ — $^{85}/_2$	$^{81}/_2$ — $^{83}/_2$	164,8	18	165,2	7	166,4	1	—	—
$^{85}/_2$ — $^{87}/_2$	$^{83}/_2$ — $^{85}/_2$	168,7	17	168,7	7	169,0	1	—	—
$^{87}/_2$ — $^{89}/_2$	$^{85}/_2$ — $^{87}/_2$	172,3	17	171,6	7	170,4	1	—	—
$^{89}/_2$ — $^{91}/_2$	$^{87}/_2$ — $^{89}/_2$	176,3	17	175,7	7	173,1	1	—	—
$^{91}/_2$ — $^{93}/_2$	$^{89}/_2$ — $^{91}/_2$	179,9	16	179,6	7	176,2	1	—	—
$^{93}/_2$ — $^{95}/_2$	$^{91}/_2$ — $^{93}/_2$	183,6	16	182,6	7	—	—	—	—
$^{95}/_2$ — $^{97}/_2$	$^{93}/_2$ — $^{95}/_2$	188,2	17	186,0	7	—	—	—	—
$^{97}/_2$ — $^{99}/_2$	$^{95}/_2$ — $^{97}/_2$	191,8	17	190,4	7	—	—	—	—
$^{99}/_2$ — $^{101}/_2$	$^{97}/_2$ — $^{99}/_2$	195,6	16	193,9	6	—	—	—	—
$^{101}/_2$ — $^{103}/_2$	$^{99}/_2$ — $^{101}/_2$	199,2	16	198,8	5	—	—	—	—

ΔF_1	ΔF_2	n' = 0		n' = 1		n' = 2		n' = 3	
103/2—105/2	101/2—103/2	203,1	16	203,6	5	—	—	—	—
105/2—107/2	103/2—105/2	207,0	15	208,6	5	—	—	—	—
107/2—109/2	105/2—107/2	211,2	15	213,2	4	—	—	—	—
109/2—111/2	107/2—109/2	215,0	15	216,7	4	—	—	—	—
111/2—113/2	109/2—111/2	218,8	15	220,1	3	—	—	—	—
113/2—115/2	111/2—113/2	222,2	13	221,0	2	—	—	—	—
115/2—117/2	113/2—115/2	226,1	13	—	—	—	—	—	—
117/2—119/2	115/2—117/2	230,9	13	—	—	—	—	—	—
119/2—121/2	117/2—119/2	234,2	13	—	—	—	—	—	—
121/2—123/2	119/2—121/2	237,4	12	—	—	—	—	—	—
123/2—125/2	121/2—123/2	241,1	11	—	—	—	—	—	—
125/2—127/2	123/2—125/2	244,9	9	—	—	—	—	—	—
127/2—129/2	125/2—127/2	248,8	7	—	—	—	—	—	—
129/2—131/2	127/2—129/2	252,5	5	—	—	—	—	—	—
131/2—133/2	129/2—131/2	255,8	5	—	—	—	—	—	—
133/2—135/2	131/2—133/2	258,5	5	—	—	—	—	—	—
135/2—137/2	133/2—135/2	263,1	4	—	—	—	—	—	—
137/2—139/2	135/2—137/2	269,6	2	—	—	—	—	—	—
139/2—141/2	137/2—139/2	272,2	2	—	—	—	—	—	—
141/2—143/2	139/2—141/2	277,9	1	—	—	—	—	—	—

Tabelle 26. $^2\Pi_{1/2}$.

ΔF_1	n'' = 0		1		2		3		4		5		6	
1/2— 3/2	4,7	3	4,3	2	4,6	2	4,6	2	4,4	3	—	—	—	—
3/2— 5/2	8,8	5	8,1	4	8,0	2	8,9	2	8,1	3	—	—	—	—
5/2— 7/2	12,0	5	11,6	4	11,1	2	11,9	2	11,2	3	12,4	3	10,1	1
7/2— 9/2	15,1	5	14,9	3	14,9	3	15,5	2	14,2	4	13,4	3	15,3	2
9/2— 11/2	18,3	5	18,0	4	18,7	3	17,5	2	17,8	4	18,1	3	16,1	3
11/2— 13/2	20,1	5	21,5	4	21,6	3	21,2	3	20,8	4	21,6	3	18,3	3
13/2— 15/2	25,0	5	24,9	4	24,6	3	24,7	4	24,1	4	23,9	3	20,6	3
15/2— 17/2	28,2	5	28,0	4	27,5	3	28,5	5	27,3	4	26,1	4	25,9	3
17/2— 19/2	32,3	5	31,1	4	31,0	3	30,8	5	30,5	5	29,9	5	28,4	3
19/2— 21/2	34,8	5	34,4	4	33,5	4	34,8	5	33,5	5	33,1	5	32,8	3
21/2— 23/2	38,7	5	37,8	4	37,0	4	37,0	5	36.8	6	35,6	5	34,0	3
23/2— 25/2	41,9	5	41,1	4	40,2	4	39,9	5	39,9	6	38,8	5	37,3	3
25/2— 27/2	45,0	5	44,4	4	43,4	4	43,1	5	43,5	6	41,6	5	40,6	3
27/2— 29/2	48,6	5	48,3	4	46,9	4	47,0	5	46,6	6	44,5	5	43,2	3
29/2— 31/2	51,8	5	51,0	4	50,5	4	50,5	5	49,8	6	49,6	5	47,8	3
31/2— 33/2	55,4	5	53,4	4	52,9	4	53,9	5	53,0	6	52,5	5	50,1	1
33/2— 35/2	58,4	5	57,0	4	56,6	4	56,9	5	55,9	6	56,1	4	54,2	1
35/2— 37/2	62,2	5	61,0	4	59,9	4	60,0	5	59,1	6	59,6	4	56,7	1
37/2— 39/2	64,9	5	64,1	4	63,0	4	62,9	5	62,7	6	62,6	4	63,2	1
39/2— 41/2	68,6	5	67,6	4	66,9	4	66,5	5	65,9	6	65,9	4	—	—
41/2— 43/2	72,0	5	70,7	4	70,3	4	70,0	5	68,8	6	68,9	4	—	—

ΔF_1	n''													
	0		1		2		3		4		5		6	
$^{43}/_2$—$^{45}/_2$	75,1	5	74,0	4	73,8	4	72,1	5	72,0	6	70,8	3	—	—
$^{45}/_2$—$^{47}/_2$	78,4	5	77,4	4	77,0	4	75,5	5	76,2	6	75,3	3	—	—
$^{47}/_2$—$^{49}/_2$	82,1	5	81,0	4	80,0	4	79,2	5	78,7	6	77,6	3	—	—
$^{49}/_2$—$^{51}/_2$	85,0	5	84,1	4	83,2	4	82,0	5	80,8	6	80,1	3	—	—
$^{51}/_2$—$^{53}/_2$	88,2	5	87,8	4	86,8	4	85,6	5	84,4	5	83,2	3	—	—
$^{53}/_2$—$^{55}/_2$	91,8	5	90,7	4	90,2	4	88,9	4	88,3	5	87,9	3	—	—
$^{55}/_2$—$^{57}/_2$	95,7	5	93,9	4	93,6	4	92,3	4	91,6	5	89,2	2	—	—
$^{57}/_2$—$^{59}/_2$	98,2	4	97,2	4	96,6	4	95,7	4	95,4	5	93,1	1	—	—
$^{59}/_2$—$^{61}/_2$	102,4	4	100,8	4	99,5	4	99,1	4	97,6	5	96,3	1	—	—
$^{61}/_2$—$^{63}/_2$	105,4	4	104,1	4	102,4	4	102,0	4	101,4	5	99,5	1	—	—
$^{63}/_2$—$^{65}/_2$	108,5	4	107,5	4	105,2	4	105,3	4	104,9	5	102,3	1	—	—
$^{65}/_2$—$^{67}/_2$	111,9	4	111,0	4	108,8	3	108,5	4	108,3	5	105,4	1	—	—
$^{67}/_2$—$^{69}/_2$	114,8	3	113,3	3	112,6	3	111,6	4	111,4	5	108,1	1	—	—
$^{69}/_2$—$^{71}/_2$	117,9	3	117,7	3	115,9	3	114,9	4	114,7	5	112,2	1	—	—
$^{71}/_2$—$^{73}/_2$	121,4	3	120,2	3	118,9	3	118,1	4	117,5	5	114,6	1	—	—
$^{73}/_2$—$^{75}/_2$	124,7	3	123,1	3	122,3	3	121,5	4	120,3	5	118,5	1	—	—
$^{75}/_2$—$^{77}/_2$	127,7	3	127,0	3	126,1	3	125,0	3	123,0	5	122,9	1	—	—
$^{77}/_2$—$^{79}/_2$	131,1	3	130,0	3	128,9	3	128,3	2	125,9	5	125,7	1	—	—
$^{79}/_2$—$^{81}/_2$	134,4	2	133,4	3	131,9	3	131,1	2	129,2	5	127,1	1	—	—
$^{81}/_2$—$^{83}/_2$	137,4	2	136,6	3	134,6	3	134,3	2	131,1	4	131,1	1	—	—
$^{83}/_2$—$^{85}/_2$	142,6	2	139,7	3	138,0	3	140,4	1	134,0	4	133,5	1	—	—
$^{85}/_2$—$^{87}/_2$	146,0	2	143,3	2	141,7	3	145,9	1	137,2	4	137,7	1	—	—
$^{87}/_2$—$^{89}/_2$	149,2	2	145,4	2	144,1	3	143,9	1	140,4	4	140,4	1	—	—
$^{89}/_2$—$^{91}/_2$	152,0	2	149,4	2	148,3	3	146,7	1	144,1	4	143,1	1	—	—
$^{91}/_2$—$^{93}/_2$	154,5	2	152,3	2	150,4	3	150,3	1	146,4	4	145,9	1	—	—
$^{93}/_2$—$^{95}/_2$	157,9	2	155,8	2	154,3	3	153,0	2	147,6	4	148,9	1	—	—
$^{95}/_2$—$^{97}/_2$	161,2	2	159,0	2	157,1	3	154,5	2	151,4	4	—	—	—	—
$^{97}/_2$—$^{99}/_2$	164,4	2	162,6	2	160,5	3	156,5	2	155,5	4	—	—	—	—
$^{99}/_2$—$^{101}/_2$	167,0	2	165,5	2	164,3	3	160,1	2	157,0	4	—	—	—	—
$^{101}/_2$—$^{103}/_2$	172,1	2	168,6	2	167,1	3	164,1	2	162,2	4	—	—	—	—
$^{103}/_2$—$^{105}/_2$	174,9	2	171,7	2	168,8	3	167,8	2	165,2	4	—	—	—	—
$^{105}/_2$—$^{107}/_2$	181,6	1	174,4	2	173,6	3	172,3	2	168,9	4	—	—	—	—
$^{107}/_2$—$^{109}/_2$	183,4	1	177,7	2	176,5	3	177,1	2	173,1	3	—	—	—	—
$^{109}/_2$—$^{111}/_2$	188,4	1	181,6	2	179,5	2	180,3	2	176,1	3	—	—	—	—
$^{111}/_2$—$^{113}/_2$	189,4	1	185,0	2	182,8	3	180,5	1	178,5	2	—	—	—	—
$^{113}/_2$—$^{115}/_2$	193,9	1	187,5	2	186,3	3	182,7	1	180,7	2	—	—	—	—
$^{115}/_2$—$^{117}/_2$	—	—	191,0	2	188,7	3	185,2	1	182,0	2	—	—	—	—
$^{117}/_2$—$^{119}/_2$	—	—	193,9	2	192,6	3	189,7	1	189,6	2	—	—	—	—
$^{119}/_2$—$^{121}/_2$	—	—	197,1	2	195,1	3	194,4	1	194,2	2	—	—	—	—
$^{121}/_2$—$^{123}/_2$	—	—	199,8	2	197,6	3	197,2	1	—	—	—	—	—	—
$^{123}/_2$—$^{125}/_2$	—	—	203,9	1	200,5	2	199,1	1	196,2	1	—	—	—	—
$^{125}/_2$—$^{127}/_2$	—	—	205,7	1	204,0	2	200,4	1	203,1	1	—	—	—	—
$^{127}/_2$—$^{129}/_2$	—	—	—	—	208,3	2	202,8	1	—	—	—	—	—	—
$^{129}/_2$—$^{131}/_2$	—	—	—	—	210,4	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{131}/_2$—$^{133}/_2$	—	—	—	—	213,6	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{133}/_2$—$^{135}/_2$	—	—	—	—	216,2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{135}/_2$—$^{137}/_2$	—	—	—	—	218,9	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{137}/_2$—$^{139}/_2$	—	—	—	—	223,9	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{139}/_2$—$^{141}/_2$	—	—	—	—	225,3	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{141}/_2$—$^{143}/_2$	—	—	—	—	227,9	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{143}/_2$—$^{145}/_2$	—	—	—	—	231,4	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{145}/_2$—$^{147}/_2$	—	—	—	—	236,3	1	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 27. $^2\Pi_{3/2}$.

ΔF_2	n'' = 0		1		2		3		4		5		6	
$^3/_2$—$^5/_2$	8,4	5	8,6	2	8,9	3	8,1	2	8,3	4	7,5	1	—	—
$^5/_2$—$^7/_2$	12,5	6	12,2	2	11,7	3	11,8	2	11,3	5	10,6	2	—	—
$^7/_2$—$^9/_2$	15,8	6	15,0	2	15,1	3	15,2	3	12,8	5	13,0	4	12,9	2
$^9/_2$—$^{11}/_2$	18,8	6	18,8	4	18,3	3	18,0	3	18,0	5	17,5	6	15,6	3
$^{11}/_2$—$^{13}/_2$	21,9	6	21,6	4	21,5	3	21,3	3	21,0	6	21,2	6	20,4	3
$^{13}/_2$—$^{15}/_2$	26,2	6	25,6	4	24,6	3	25,2	3	24,5	5	23,9	7	25,1	3
$^{15}/_2$—$^{17}/_2$	29,4	6	29,0	4	28,5	3	28,2	3	27,7	6	27,0	7	27,2	3
$^{17}/_2$—$^{19}/_2$	32,8	6	32,4	4	31,3	3	31,6	3	31,2	5	31,0	7	30,1	3
$^{19}/_2$—$^{21}/_2$	36,1	6	36,0	4	34,8	3	35,3	3	34,5	6	34,3	7	33,4	3
$^{21}/_2$—$^{23}/_2$	39,4	6	38,8	4	38,9	3	38,8	3	37,5	6	37,6	7	37,8	3
$^{23}/_2$—$^{25}/_2$	43,3	6	42,5	4	42,7	3	42,0	3	40,9	6	41,2	7	40,1	3
$^{25}/_2$—$^{27}/_2$	46,5	6	45,9	4	46,7	3	45,5	3	43,7	6	44,9	7	42,2	3
$^{27}/_2$—$^{29}/_2$	50,1	6	49,5	4	49,7	4	48,7	4	47,6	6	47,9	7	46,7	3
$^{29}/_2$—$^{31}/_2$	53,6	6	52,7	4	53,1	4	51,5	4	50,5	6	51,8	7	50,9	3
$^{31}/_2$—$^{33}/_2$	57,0	6	56,2	4	56,1	4	54,0	5	54,2	6	54,9	7	53,3	2
$^{33}/_2$—$^{35}/_2$	60,2	6	59,7	4	59,2	4	57,5	5	57,6	6	58,0	7	56,0	2
$^{35}/_2$—$^{37}/_2$	63,8	6	62,6	4	62,5	4	61,1	5	61,2	6	60,1	7	60,7	2
$^{37}/_2$—$^{39}/_2$	67,6	6	65,5	4	65,7	4	64,7	5	64,3	6	63,9	7	61,1	2
$^{39}/_2$—$^{41}/_2$	70,3	6	69,3	4	68,8	4	68,0	5	67,2	6	66,1	7	65,7	2
$^{41}/_2$—$^{43}/_2$	73,9	6	73,0	4	71,9	4	71,1	5	70,6	6	70,4	7	67,6	2
$^{43}/_2$—$^{45}/_2$	77,0	6	75,8	4	75,0	4	74,8	5	73,8	6	72,3	7	—	—
$^{45}/_2$—$^{47}/_2$	80,7	6	79,4	4	78,3	4	77,8	5	77,0	6	76,2	6	—	—
$^{47}/_2$—$^{49}/_2$	83,8	6	82,9	4	81,7	4	80,9	5	80,3	6	79,1	6	—	—
$^{49}/_2$—$^{51}/_2$	87,7	6	85,8	4	85,2	4	84,3	5	83,5	6	82,2	6	—	—
$^{51}/_2$—$^{53}/_2$	90,7	6	90,1	4	88,8	4	87,5	5	86,6	6	84,8	6	—	—
$^{53}/_2$—$^{55}/_2$	94,2	6	92,7	4	92,6	4	91,0	4	89,5	6	88,3	5	—	—
$^{55}/_2$—$^{57}/_2$	96,9	6	96,0	4	95,7	4	94,2	4	92,8	5	92,4	5	—	—
$^{57}/_2$—$^{59}/_2$	101,1	5	99,5	4	98,8	4	97,5	4	96,3	5	95,2	4	—	—
$^{59}/_2$—$^{61}/_2$	103,9	5	102,6	3	101,7	4	101,0	4	99,0	5	98,2	4	—	—
$^{61}/_2$—$^{63}/_2$	107,4	5	106,6	2	103,0	3	104,5	4	102,9	5	101,5	4	—	—
$^{63}/_2$—$^{65}/_2$	111,9	5	109,1	2	108,8	3	107,5	4	106,3	5	105,0	4	—	—
$^{65}/_2$—$^{67}/_2$	114,3	5	112,9	2	112,1	3	110,7	3	109,5	4	108,1	4	—	—
$^{67}/_2$—$^{69}/_2$	117,7	5	116,3	2	115,6	3	114,0	3	113,6	3	110,9	3	—	—
$^{69}/_2$—$^{71}/_2$	121,6	5	119,4	2	119,0	3	117,2	3	116,5	3	116,3	3	—	—
$^{71}/_2$—$^{73}/_2$	124,7	5	123,2	2	121.9	3	120,4	3	118,7	3	118,5	3	—	—
$^{73}/_2$—$^{75}/_2$	128,8	5	126,6	2	125,1	3	123,1	2	122,6	3	121,2	3	—	—
$^{75}/_2$—$^{77}/_2$	130,7	5	129,3	2	128,2	3	126,0	2	126,6	3	125,7	3	—	—
$^{77}/_2$—$^{79}/_2$	134,2	5	133,1	2	131,1	3	129,8	1	128,6	3	126,3	3	—	—
$^{79}/_2$—$^{81}/_2$	137,7	5	135,8	2	134,5	3	133,3	1	131,5	3	131,9	1	—	—
$^{81}/_2$—$^{83}/_2$	440,5	5	139,8	2	137,0	2	136,3	1	136,1	2	134,9	1	—	—
$^{83}/_2$—$^{85}/_2$	144,6	4	142,6	2	139,8	2	139,8	1	138,1	2	137,2	1	—	—
$^{85}/_2$—$^{87}/_2$	147,9	4	145,9	2	143,4	2	141,6	1	141,5	2	139,7	1	—	—
$^{87}/_2$—$^{89}/_2$	150,7	4	148,8	2	146,4	2	143,2	1	143,3	2	141,7	1	—	—
$^{89}/_2$—$^{91}/_2$	153,6	4	152,9	1	149,9	2	147,0	1	145,3	2	143,1	1	—	—
$^{91}/_2$—$^{93}/_2$	156,6	3	154,8	1	152,5	2	148,2	1	—	—	146,6	1	—	—
$^{93}/_2$—$^{95}/_2$	160,7	3	158,3	1	156,7	2	152,2	1	—	—	148,7	1	—	—
$^{95}/_2$—$^{97}/_2$	164,4	3	161,9	1	160,1	2	—	—	—	—	152,5	1	—	—
$^{97}/_2$—$^{99}/_2$	165,0	2	165,2	1	162,6	2	—	—	—	—	155,3	1	—	—
$^{99}/_2$—$^{101}/_2$	169,2	2	168,0	1	166,7	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{101}/_2$—$^{103}/_2$	172,7	2	170,6	1	170,2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{103}/_2$—$^{105}/_2$	177,6	2	174,3	1	172,8	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{105}/_2$—$^{107}/_2$	179,7	2	177,1	1	175,6	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{107}/_2$—$^{109}/_2$	183,6	2	180,9	1	179,3	2	—	—	—	—	—	—	—	—

ΔF_2	n'' = 0		n'' = 1		n'' = 2		n'' = 3		n'' = 4		n'' = 5		n'' = 6	
$^{109}/_2$—$^{111}/_2$	187,6	2	184,5	1	183,0	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{111}/_2$—$^{113}/_2$	—	—	187,8	1	185,4	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{113}/_2$—$^{115}/_2$	—	—	190,9	1	188,7	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{115}/_2$—$^{117}/_2$	—	—	194,2	1	191,8	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{117}/_2$—$^{119}/_2$	—	—	197,6	1	195,2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{119}/_2$—$^{121}/_2$	—	—	200,6	1	196,7	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{121}/_2$—$^{123}/_2$	—	—	203,5	1	200,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{123}/_2$—$^{125}/_2$	—	—	—	—	203,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{125}/_2$—$^{127}/_2$	—	—	—	—	207,1	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{127}/_2$—$^{129}/_2$	—	—	—	—	209,2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{129}/_2$—$^{131}/_2$	—	—	—	—	213,0	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{131}/_2$—$^{133}/_2$	—	—	—	—	215,6	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{133}/_2$—$^{135}/_2$	—	—	—	—	218,7	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{135}/_2$—$^{137}/_2$	—	—	—	—	223,3	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{137}/_2$—$^{139}/_2$	—	—	—	—	225,4	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{139}/_2$—$^{141}/_2$	—	—	—	—	228,3	1	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 28. $^2\Pi_{1/2}$.

$\Delta_2 F_1$	n'' = 0		n'' = 1		n'' = 2		n'' = 3		n'' = 4		n'' = 5	
$^1/_2$— $^5/_2$	13,5	5	12,4	4	12,6	2	13,5	2	12,6	5	13,1	2
$^3/_2$— $^7/_2$	20,8	5	19,7	4	19,1	2	20,9	3	18,8	6	18,6	2
$^5/_2$— $^9/_2$	27,1	5	26,5	4	26,0	3	26,5	3	25,3	7	25,5	6
$^7/_2$—$^{11}/_2$	33,4	5	32,9	4	33,6	3	32,6	3	31,9	7	32,0	6
$^9/_2$—$^{13}/_2$	38,4	5	39,5	4	40,3	3	38,8	3	38,8	7	38,4	5
$^{11}/_2$—$^{15}/_2$	45,1	5	46,4	4	46,2	3	45,5	4	45,1	8	44,6	6
$^{13}/_2$—$^{17}/_2$	53,2	5	52,9	4	52,1	3	52,8	5	51,5	8	50,5	6
$^{15}/_2$—$^{19}/_2$	60,5	5	59,1	4	58,5	3	58,5	6	57,9	8	56,7	7
$^{17}/_2$—$^{21}/_2$	67,1	5	65,5	4	64,5	3	64,9	6	63,8	9	63,0	7
$^{19}/_2$—$^{23}/_2$	73,5	5	72,2	4	70,5	4	71,6	6	70,7	10	69,8	6
$^{21}/_2$—$^{25}/_2$	80,6	5	78,9	4	77,2	4	77,4	6	77,0	10	75,5	6
$^{23}/_2$—$^{27}/_2$	86,9	5	85,5	4	83,6	4	83,4	6	83,1	10	81,7	7
$^{25}/_2$—$^{29}/_2$	93,6	5	92,7	4	90,3	4	90,5	6	90,0	10	87,9	7
$^{27}/_2$—$^{31}/_2$	100,4	5	99,3	4	97,4	4	97,0	6	96,2	10	94,6	7
$^{29}/_2$—$^{33}/_2$	107,2	5	104,4	4	103,4	4	103,8	6	102,9	10	101,7	7
$^{31}/_2$—$^{35}/_2$	113,8	5	110,4	4	109,5	4	110,3	6	109,4	10	108,0	6
$^{33}/_2$—$^{37}/_2$	120,6	5	118,0	4	116,5	4	116,6	6	115,2	10	114,8	6
$^{35}/_2$—$^{39}/_2$	127,1	5	125,1	4	122,9	4	122,8	6	122,0	9	121,3	6
$^{37}/_2$—$^{41}/_2$	133,5	5	131,7	4	129,9	4	129,2	6	128,1	9	127,6	5
$^{39}/_2$—$^{43}/_2$	140,6	5	138,3	4	137,2	4	136,3	6	134,7	8	133,7	5
$^{41}/_2$—$^{45}/_2$	147,1	5	144,7	4	144,1	4	142,6	6	140,9	7	139,9	4
$^{43}/_2$—$^{47}/_2$	153,5	5	151,4	4	150,8	4	148,6	6	147,8	7	145,7	4
$^{45}/_2$—$^{49}/_2$	160,5	5	158,4	4	157,0	4	155,5	6	154,3	7	152,2	4
$^{47}/_2$—$^{51}/_2$	167,1	5	165,1	4	163,2	4	161,5	6	158,8	7	158,4	3
$^{49}/_2$—$^{53}/_2$	173,2	5	171,9	4	170,0	4	167,7	6	165,2	5	163,3	3
$^{51}/_2$—$^{55}/_2$	180,0	5	178,5	4	176,0	4	174,9	5	172,7	5	171,1	3
$^{53}/_2$—$^{57}/_2$	187,5	5	184,6	4	183,8	4	181,2	4	179,9	5	177,1	2
$^{55}/_2$—$^{59}/_2$	193,9	4	191,1	4	190,2	4	188,0	4	187,0	5	182,3	1
$^{57}/_2$—$^{61}/_2$	200,6	4	198,0	4	196,1	4	194,8	4	193,0	5	189,4	1
$^{59}/_2$—$^{63}/_2$	207,8	4	204,9	4	202,9	4	201,1	4	199,0	5	195,8	1
$^{61}/_2$—$^{65}/_2$	213,9	4	211,6	4	207,6	4	207,3	4	206,3	5	201,8	1
$^{63}/_2$—$^{67}/_2$	220,4	4	218,5	4	214,0	3	213,8	4	213,2	5	207,7	1

Tabelle 29. $^1\Pi_{3/2}$.

$\Delta_2 F_2$	n''											
	0		1		2		3		4		5	
$^3/_2$—$^7/_2$	20,9	5	20,8	2	20,6	3	20,0	4	19,6	6	18,9	2
$^5/_2$—$^9/_2$	28,3	6	27,2	2	26,8	3	26,4	5	25,5	7	25,2	5
$^7/_2$—$^{11}/_2$	34,6	6	33,8	3	33,4	3	33,2	6	32,2	7	31,5	7
$^9/_2$—$^{13}/_2$	40,7	6	40,4	4	39,8	3	39,8	5	39,0	7	38,8	8
$^{11}/_2$—$^{15}/_2$	48,1	6	47,2	4	46,1	3	46,7	5	45,4	8	45,2	10
$^{13}/_2$—$^{17}/_2$	55,6	6	54,6	4	53,1	3	53,1	6	52,4	7	51,0	10
$^{15}/_2$—$^{19}/_2$	62,2	6	61,4	4	59,8	3	59,7	6	59,2	8	58,2	10
$^{17}/_2$—$^{21}/_2$	68,9	6	68,4	4	66,1	3	66,8	6	65,7	7	65,2	10
$^{19}/_2$—$^{23}/_2$	75,5	6	74,8	4	73,7	3	73,3	6	72,2	8	71,8	10
$^{21}/_2$—$^{25}/_2$	82,7	6	81,7	4	81,6	3	79,7	6	78,9	8	78,7	10
$^{23}/_2$—$^{27}/_2$	89,8	6	88,8	4	89,4	3	87,5	6	85,5	8	85,9	10
$^{25}/_2$—$^{29}/_2$	96,6	6	95,4	4	96,4	3	93,2	5	91,7	8	92,6	10
$^{27}/_2$—$^{31}/_2$	103,7	6	102,2	4	102,8	4	100,0	6	98,1	8	98,4	10
$^{29}/_2$—$^{33}/_2$	110,6	6	109,9	4	109,2	4	106,0	4	104,8	8	104,7	9
$^{31}/_2$—$^{35}/_2$	117,2	6	116,9	4	115,3	4	111,8	8	111,8	8	111,3	9
$^{33}/_2$—$^{37}/_2$	124,0	6	122,3	4	121,7	4	118,3	8	118,6	8	118,0	9
$^{35}/_2$—$^{39}/_2$	131,4	6	128,1	4	128,2	4	126,0	7	125,3	8	123,8	9
$^{37}/_2$—$^{41}/_2$	137,9	6	134,8	4	134,5	4	132,7	6	131,4	8	129,9	9
$^{39}/_2$—$^{43}/_2$	144,2	6	142,3	4	140,7	4	139,1	6	137,8	8	136,4	9
$^{41}/_2$—$^{45}/_2$	150,9	6	148,8	4	146,9	4	145,9	6	144,5	7	142,8	9
$^{43}/_2$—$^{47}/_2$	157,7	6	155,2	4	153,3	4	152,6	6	150,7	7	148,5	6
$^{45}/_2$—$^{49}/_2$	164,5	6	162,3	4	160,0	4	158,7	6	157,3	6	155,3	6
$^{47}/_2$—$^{51}/_2$	171,5	6	168,7	4	166,9	4	165,2	6	163,8	5	161,3	6
$^{49}/_2$—$^{53}/_2$	178,4	6	175,9	4	174,0	4	172,0	6	170,1	5	167,0	6
$^{51}/_2$—$^{55}/_2$	184,9	6	182,8	4	181,4	4	178,8	5	176,1	5	173,1	5
$^{53}/_2$—$^{57}/_2$	191,1	6	188,7	4	188,3	4	185,2	4	182,3	5	180,7	5
$^{55}/_2$—$^{59}/_2$	198,0	5	195,5	4	194,5	4	191,7	4	189,1	5	187,6	4
$^{57}/_2$—$^{61}/_2$	205,0	5	202,1	3	200,5	4	198,5	4	195,3	5	193,4	4
$^{59}/_2$—$^{63}/_2$	211,3	5	209,2	2	204,7	3	205,5	4	201,9	5	199,7	4
$^{61}/_2$—$^{65}/_2$	219,3	5	215,7	2	211,8	3	212,0	3	209,2	5	206,5	4
$^{63}/_2$—$^{67}/_2$	226,2	5	222,0	2	220,9	3	218,2	3	215,8	4	213,1	4

derselben Methode* die Daten der Tabellen 25 bis 29 verarbeiteten; es stellte sich sogar heraus, daß die Koeffizienten des absoluten, quadratischen und kubischen Gliedes der Näherungsfunktion $\Delta F(j)$ auch dann ihr Vorzeichen ändern können, wenn man einige Werte wegläßt, oder wenn man an einigen Werten kleine, mit der Beobachtungsgenauigkeit verträgliche Änderungen unternimmt. Wie man also sieht, ermöglicht die Beobachtungsgenauigkeit auf diese Weise die Ermittlung der höheren Glieder nicht.

Um aber den kleinen, bei höheren Rotationsquantenzahlen bemerkbaren Änderungen der Rotationskonstante B Rechnung tragen zu können, wurde folgendes Verfahren angewandt: Zuerst wurden die Funktionen ΔF oder

* T. Birge und J. D. Shea, A rapid method for calculating the least squares solution of a polynomial of any degree. Publ. Math. Univ. of California **2**, 67, 1927, Nr. 5.

$\Delta_2 F$ für die Intervalle $j = 0$ bis $j = 20$, dann von $j = 20$ bis $j = 40$ usw. als lineare Funktionen angesetzt und nach der Methode des Rechnens mit gleichen Intervallen die sich am besten schmiegenden Geraden bestimmt. Bei einer etwa 60 Werte enthaltenden Reihe zeigte nun die für die verschiedenen Intervalle berechnete Gerade eine regelmäßig abnehmende Neigung zur j-Achse. Bei wachsenden Rotationsquantenzahlen (j) läßt sich die Rotationskonstante B etwa folgendermaßen darstellen:

$$B_j = B - 0{,}0015\, j.$$

Der Wert des Faktors 0,0015 zeigte bei den untersuchten ungefähr 12 Wertereihen ein Schwanken von bis höchstens 30%, blieb aber stets zwischen den Grenzen von 0,002 und 0,001. Bei noch höheren Werten von j (von etwa $j = 50$ aufwärts) geht die Abnahme von B_j ausgesprochen quadratisch mit j dahin.

Wird B als Funktion der Vibrationsquantenzahl n wie üblich angesetzt:

$$B_n = B - \alpha n,$$

so bekommt man auf Grund der Tabellen 25, 28, 29 für B und α im Anfangs-$^2\Sigma$- bzw. End-$^2\Pi$-Zustand der γ-Banden:

	$^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
B	1,99	1,69	1,73
α	0,016	0,0175	0,0190

Aus ihren Beobachtungen, die bei Vibrationsquantenzahlen $n'' = 6$ bis 11 gemacht worden sind, extrapolierten Jenkins, Barton und Mulliken für $n'' = 0$ des Endniveaus $^2\Pi_i$ die von den obigen wenig abweichenden Werte:

	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
B	1,675	1,724
α	0,0178	0,0187

Diese extrapolierten Werte bedürfen also kleiner Korrektion, wie es auch von Naudé*, der an den von Schmid analysierten

* S. M. Naudé, Phys. Rev. **34**, 1498, 1929.

γ (1,0)-Banden das Stickstoffisotop vom Atomgewicht 15 beobachtete, bemerkt worden ist.

Die $\Delta_2 F$-Werte, die man aus den Tabellen 3 bis 13 bekommt, und die sich auf das Anfangsniveau der β-Banden beziehen, stimmen mit denjenigen von Jenkins, Barton und Mulliken gut überein. Für das Anfangs-$^2\Pi_i$-Niveau der β-Banden haben wir also mit Jenkins, Barton Mulliken:

	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
B	1,070	1,168
a	0,0116	0,0189

IV. Vibrationsterme. Um die Vibrationskonstanten ω und ωx zu ermitteln, wurden von Jenkins, Barton und Mulliken die ersten Linien der β-Banden sehr genau ausgemessen und die Stellen der fehlenden Linien extrapoliert. Dann wurden die Wellenzahlen dieser (zweimal 18) Linien in die Bandenformel: $\nu = \nu_0 + n'(\omega' - \omega' x' n') - n''(\omega'' - \omega'' x'' n'')$ eingesetzt und die Koeffizienten ω_i''', $\omega_i''' x_i'''$ nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Dies Verfahren konnte bei den γ-Banden — wo die starken Q-Zweige die Stellen der fehlenden Linien überdecken und ein verläßliches Extrapolieren vereiteln — nicht angewendet werden. Um aber die Vibrationskonstanten des $^2\Sigma$-Anfangsniveaus der γ-Banden ermitteln zu können, wurden die zu den gleichen Rotationsquantenzahlen gehörenden Linien der γ-Banden $n' = 0$ mit denjenigen $n' = 1$, $n' = 2$ und $n' = 3$ kombiniert. Wenn man die Mittelwerte für die einzelnen Zweige bzw. für die zu den verschiedenen Endvibrationsquantenzahlen gehörenden Banden bildet, bekommt man die Ausdrücke $[\omega' - \omega' x']$, $2[\omega' - \omega' x' \cdot 2]$ und $3[\omega' - \omega' x' \cdot 3]$ als Funktionen der Rotationsquantenzahlen. Wie Tabelle 30 zeigt, wachsen die Werte von $[\omega' - \omega' x']$, $[\omega' - \omega' x' \cdot 2]$, $[\omega' - \omega' x' \cdot 3]$ mit abnehmenden Rotationsquantenzahlen immer langsamer, so daß sich die direkt meist nur ungenau ermittelbaren Werte der ersten Rotationsstufe gut extrapolieren lassen. Im Mittelwert bekommt man für ω' und $\omega' x'$:

$$^2\Sigma \ldots \omega' = 2358\ \text{cm}^{-1}, \quad \omega' x' = 16{,}3\ \text{cm}^{-1}.$$

Wendet man dies Verfahren auf die $^2\Pi_i$-Niveaus an, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle 6 von Jenkins, Barton und Mulliken.

Tabelle 30. $^2\Sigma$.

F_1	F_2	$\omega' - \omega' x'$		$\omega' - 2 \cdot \omega' x'$		$\omega' - 3 \cdot \omega x'$	
$^1/_2$		2341,2	3	—	—	—	—
$^3/_2$	$^1/_2$	2341,0	11	2326,3	5	2309,0	3
$^5/_2$	$^3/_2$	2341,6	14	2325,5	9	2308,6	5
$^7/_2$	$^5/_2$	2341,6	14	2325,3	9	2308,7	5
$^9/_2$	$^7/_2$	2341,5	14	2325,3	10	2308,8	6
$^{11}/_2$	$^9/_2$	2341,3	14	2325,1	10	2308,8	6
$^{13}/_2$	$^{11}/_2$	2341,0	14	2325,1	11	2308,7	6
$^{15}/_2$	$^{13}/_2$	2341,0	14	2324,9	11	2308,4	6
$^{17}/_2$	$^{15}/_2$	2340,8	14	2324,6	11	2308,0	6
$^{19}/_2$	$^{17}/_2$	2340,6	14	2324,2	12	2307,6	6
$^{21}/_2$	$^{19}/_2$	2340,1	14	2323,8	12	2307,3	6
$^{23}/_2$	$^{21}/_2$	2339,6	14	2323,5	12	2306,9	6
$^{25}/_2$	$^{23}/_2$	2339,1	14	2323,3	12	2306,4	6
$^{27}/_2$	$^{25}/_2$	2338,7	14	2322,8	12	2305,9	6
$^{29}/_2$	$^{27}/_2$	2338,1	14	2322,1	12	2305,2	6
$^{31}/_2$	$^{29}/_2$	2337,6	14	2321,4	12	2304,5	6
$^{33}/_2$	$^{31}/_2$	2336,8	14	2320,9	12	2304,1	6
$^{35}/_2$	$^{33}/_2$	2336,0	14	2320,1	12	2303,4	6
$^{37}/_2$	$^{35}/_2$	2335,4	14	2319,1	12	2302,6	6
$^{39}/_2$	$^{37}/_2$	2334,8	14	2318,4	12	2301,8	6
$^{41}/_2$	$^{39}/_2$	2333,9	14	2317,5	12	2300,9	6
$^{43}/_2$	$^{41}/_2$	2333,3	14	2316,8	12	2300,1	6
$^{45}/_2$	$^{43}/_2$	2332,6	14	2316,0	12	2299,2	6
$^{47}/_2$	$^{45}/_2$	2331,4	14	2315,1	12	2298,3	6
$^{49}/_2$	$^{47}/_2$	2330,4	14	2314,3	12	2297,7	6

V. Dublettaufspaltung der Niveaus $^2\Pi_{1/2, 3/2}$. Kombiniert man die zum Grundniveau $^2\Pi_{1/2}$ bzw. $^2\Pi_{3/2}$ gehörenden γ-Bandenlinien miteinander und bildet man die Mittelwerte für die verschiedenen Zweige der Banden mit gleichen Endvibrationsquantenzahlen*, so ergibt sich die Dublettaufspaltung $\Delta\Pi''$ des Grundniveaus als Funktion der Rotations- und Vibrationsstufen (Tabelle 31).

Berechnet man auf Grund der Tabelle I von Jenkins, Barton und Mulliken bzw. der Tabellen 3 bis 13 der vorliegenden Arbeit die Differenzen $P_1(j) - P_2(j)$ und $R_1(j) - R_2(j)$ für solche β-Banden, die zu den Endvibrationsquantenzahlen $n'' = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ gehören, und kombiniert diese Differenzen mit den Daten der Tabelle 31 wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\Pi''(^5/_2) - \{P_1(3) - P_2(3)\} &= \Delta\Pi'(^3/_2), \\ \Delta\Pi''(^7/_2) - \{P_1(4) - P_2(4)\} &= \Delta\Pi'(^5/_2), \\ &\text{usw.} \\ \text{bzw.} \quad \Delta\Pi''(^3/_2) - \{R_1(2) - R_2(2)\} &= \Delta\Pi'(^5/_2), \\ \Delta\Pi''(^5/_2) - \{R_1(3) - R_2(3)\} &= \Delta\Pi'(^7/_2), \\ &\text{usw.} \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

* Solche Kombinationen für einige γ-Banden sind in der Tabelle 9 von Guillery und in der Tabelle 12 von Schmid zu finden.

so bekommt man die Dublettaufspaltungen der Anfangsniveaus der β-Banden, die zu den verschiedenen Anfangsvibrationsquantenzahlen gehören.

Um die Änderung des Parameters $\Delta\Pi/B$ im Zusammenhang mit den Vibrationszuständen verfolgen zu können, wurden die Werte von $\Delta\Pi''$ (Tabelle 31) bzw. die mit den oben angegebenen Formeln (a) ermittelten $\Delta\Pi'$-Werte durch die unten angegebenen arithmetischen Mittelwerte der entsprechenden $B_{1/2}$- und $B_{3/2}$-Rotationskonstanten dividiert.

n	0	1	2	3	4	5
Grundniveau $\overline{B}$	1,710	1,692	1,674	1,655	1,637	1,619
Angeregtes Niveau $\overline{B}$ . .	1,119	1,104	1,089	1,073	—	—

Die $\Delta\Pi/\overline{B}$-Werte sind in den Tabellen 32 und 33 angegeben. Wie diese zeigen, steigt der Wert von $\Delta\Pi_n/\overline{B}_n$ mit wachsender Vibrationsquantenzahl (n) langsam an.

VI. Kurven der potentiellen Energie. Die klassische Quantenmechanik approximiert die potentielle Energie der Vibration der Atome eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Kernabstandes r als*

$$W(r) = u_2 (r - r_0)^2 - u_3 (r - r_0)^3 + u_n (r - r_0)^4. \qquad (I)$$

Hier sind u_2, u_3, u_4 Konstanten, die sich mit Hilfe der Vibrations- und Rotationskonstanten berechnen lassen; r_0 ist der Kernabstand für die Gleichgewichtslage $W(r) = 0$.

Für das Niveau $^2\Sigma$ läßt sich r_0 mit Hilfe der Ausdrücke

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}, \qquad I = \mu \cdot r_0^2, \qquad \mu_{NO} = 12{,}33\, g \cdot 10^{-24}$$

zu $r_0 = 1{,}063$ Å berechnen; für die $^2\Pi$-Niveaus bekommt man durch Anwendung der Methode, die Jenkins, Barton und Mulliken auf S. 171 ihrer Arbeit angeben, die Werte der Tabelle 34.

In dieser Tabelle sind die vor den Niveausymbolen $^2\Sigma$, $^2\Pi$ stehenden Hauptquantenzahlen aus einer Arbeit Schmids** entnommen und deuten auf das Korrespondieren des NO-Bandenspektrums mit dem Spektrum des Al-Atoms hin. Unter U sind die aus derselben Arbeit entnommenen „absoluten" Termniveaus (in cm^{-1}-Einheiten) angegeben. Die Werte unter ω, ωx, B, α, $h/8\pi^2 I$ sind in Einheiten von cm^{-1}, die Werte unter u_2, u_3, u_4 in Einheiten von $cm^{-1} \cdot 10^{-5}$, die Werte unter I_0 in $g \cdot cm^2 \cdot 10^{-40}$ und r_0 in Ångströmeinheiten berechnet.

* Siehe z. B. bei E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1082, 1926.

** R. Schmid, ZS. f. Phys. **59**, 42, 1929.

Tabelle 31. $\Delta II' = {}^2\Pi''_{1/2} - {}^2\Pi''_{3/2}$.

	n''											
	0		1		2		3		4		5	
$^3/_2$	120,5	6	118,8	4	119,9	3	118,8	6	119,0	5	117,2	2
$^5/_2$	120,8	7	119,3	4	120,1	3	118,9	6	118,6	6	118,0	3
$^7/_2$	120,5	8	119,9	4	120,3	3	119,4	6	119,8	6	118,3	6
$^9/_2$	120,8	8	120,1	4	121,0	3	119,8	6	120,4	6	119,0	6
$^{11}/_2$	121,5	8	120,8	5	120,9	3	120,5	5	120,4	6	119,0	6
$^{13}/_2$	121,8	8	121,2	6	121,4	3	121,0	6	120,7	7	119,2	7
$^{15}/_2$	122,7	8	122,0	6	122,3	3	122,2	6	121,1	6	119,5	7
$^{17}/_2$	123,8	8	122,8	6	123,1	3	122,7	6	121,9	8	121,0	8
$^{19}/_2$	124,3	8	123,9	6	123,7	2	123,5	6	122,3	9	121,7	8
$^{21}/_2$	125,4	8	125,1	6	124,6	3	124,9	6	123,8	10	123,1	8
$^{23}/_2$	126,2	8	126,4	6	125,9	3	126,1	6	124,6	10	123,7	8
$^{25}/_2$	127,4	8	127,7	6	126,9	3	127,3	6	126,0	10	124,2	8
$^{27}/_2$	128,7	8	129,1	6	128,2	4	128,7	6	126,6	10	125,2	8
$^{29}/_2$	130,0	8	130,5	6	129,3	4	129,8	7	128,0	10	127,1	8
$^{31}/_2$	131,4	8	131,7	6	130,7	4	130,7	7	129,2	10	127,9	8
$^{33}/_2$	132,8	8	133,3	6	131,9	4	131,6	8	130,8	10	129,9	7
$^{35}/_2$	134,4	8	134,8	6	133,4	4	132,9	8	132,5	10	131,8	6
$^{37}/_2$	135,7	8	135,9	6	134,8	4	134,3	8	134,5	10	133,4	6
$^{39}/_2$	137,6	8	137,0	6	136,5	4	136,2	8	135,8	10	134,9	6
$^{41}/_2$	138,9	8	138,6	6	138,2	6	137,6	8	136,9	10	135,7	6
$^{43}/_2$	140,8	8	140,6	6	139,6	6	139,1	8	138,6	10	137,6	6
$^{45}/_2$	142,7	8	142,3	6	141,8	6	140,6	8	140,2	10	139,3	5
$^{47}/_2$	144,8	8	144,3	6	142,8	6	142,5	8	142,2	10	140,5	5
$^{49}/_2$	146,3	8	146,4	6	145,0	6	144,0	8	143,6	10	142,2	5
$^{51}/_2$	148,6	8	148,5	6	147,4	6	146,1	8	145,5	9	143,9	5
$^{53}/_2$	150,8	8	150,5	6	149,5	6	147,8	8	147,3	9	146,0	5
$^{55}/_2$	152,9	7	152,0	6	151,8	6	149,9	6	149,0	8	147,7	4
$^{57}/_2$	154,2	6	153,7	6	153,5	6	151,9	6	150,2	8	149,4	4
$^{59}/_2$	157,0	4	155,9	6	155,3	6	153,9	6	153,7	8	151,9	4
$^{61}/_2$	158,2	4	157,9	5	157,3	6	155,1	6	155,1	8	154,4	2
$^{63}/_2$	160,8	4	160,5	5	159,0	5	158,2	6	157,1	7	156,3	2
$^{65}/_2$	164,0	4	162,4	5	161,2	3	161,1	6	159,8	7	158,6	2
$^{67}/_2$	165,5	3	164,6	5	164,0	3	163,4	6	161,7	6	160,4	2
$^{69}/_2$	168,2	3	167,0	3	166,3	3	165,6	6	164,0	6	162,9	2
$^{71}/_2$	170,7	3	169,5	3	168,0	3	167,8	6	165,9	6	164,9	2
$^{73}/_2$	173,4	3	171,9	3	170,8	3	170,2	6	167,8	6	167,4	2
$^{75}/_2$	175,0	3	174,3	3	173,8	3	173,0	3	170,5	6	169,7	2
$^{77}/_2$	176,7	3	176,7	3	175,6	3	174,0	2	173,7	6	173,5	2
$^{79}/_2$	179,6	3	179,1	3	178,0	3	—	—	175,8	6	173,2	2
$^{81}/_2$	181,9	3	181,1	3	180,3	3	—	—	178,0	6	178,0	2
$^{83}/_2$	184,1	2	183,6	3	182,7	3	—	—	178,8	4	180,1	2
$^{85}/_2$	186,8	2	186,4	2	185,2	3	—	—	181,0	4	182,5	2
$^{87}/_2$	190,8	2	188,7	2	187,3	3	—	—	183,7	4	184,6	2
$^{89}/_2$	192,9	2	191,6	2	189,8	3	—	—	187,6	4	187,1	2
$^{91}/_2$	195,3	2	194,7	2	191,9	3	—	—	189,6	4	—	—
$^{93}/_2$	197,6	2	196,3	2	194,1	3	—	—	192,2	4	—	—
$^{95}/_2$	200,5	2	198,6	2	197,2	3	—	—	193,5	4	—	—
$^{97}/_2$	203,1	2	201,3	2	200,2	3	—	—	194,7	4	—	—
$^{99}/_2$	205,3	2	203,9	2	202,9	3	—	—	197,7	4	—	—
$^{101}/_2$	207,9	2	206,9	2	205,1	3	—	—	201,0	4	—	—
$^{103}/_2$	209,8	2	209,1	2	207,4	3	—	—	203,2	4	—	—
$^{105}/_2$	213,1	1	211,4	2	210,4	3	—	—	207,2	4	—	—

	n''											
	0		1		2		3		4		5	
$^{107}/_{2}$	—	—	214,2	2	213,1	3	—	—	209,5	3	—	—
$^{109}/_{2}$	—	—	217,7	2	215,7	3	—	—	210,9	3	—	—
$^{111}/_{2}$	—	—	220,4	2	219,0	3	—	—	214,1	2	—	—
$^{113}/_{2}$	—	—	222,5	2	221,6	3	—	—	215,5	2	—	—
$^{115}/_{2}$	—	—	225,2	2	223,3	3	—	—	215,6	2	—	—
$^{117}/_{2}$	—	—	227,3	2	226,4	3	—	—	221,8	2	—	—
$^{119}/_{2}$	—	—	230,6	2	229,1	3	—	—	224,4	2	—	—
$^{121}/_{2}$	—	—	233,7	2	230,7	3	—	—	225,0	2	—	—
$^{123}/_{2}$	—	—	236,8	2	233,5	2	—	—	228,9	2	—	—
$^{125}/_{2}$	—	—	238,7	1	236,8	2	—	—	234,4	2	—	—
$^{127}/_{2}$	—	—	—	—	239,9	2	—	—	—	—	—	—
$^{129}/_{2}$	—	—	—	—	241,8	2	—	—	—	—	—	—
$^{131}/_{2}$	—	—	—	—	244,7	2	—	—	—	—	—	—
$^{133}/_{2}$	—	—	—	—	246,5	2	—	—	—	—	—	—
$^{135}/_{2}$	—	—	—	—	249,1	1	—	—	—	—	—	—
$^{137}/_{2}$	—	—	—	—	253,8	1	—	—	—	—	—	—
$^{139}/_{2}$	—	—	—	—	254,8	1	—	—	—	—	—	—
$^{141}/_{2}$	—	—	—	—	257,7	1	—	—	—	—	—	—
$^{143}/_{2}$	—	—	—	—	260,3	1	—	—	—	—	—	—
$^{145}/_{2}$	—	—	—	—	261,0	1	—	—	—	—	—	—

Tabelle 32. $\Delta II''|\overline{B}''$, Grundniveau.

	n''					
	0	1	2	3	4	5
$^{3}/_{2}$	70,5	70,2	71,6	71,8	72,7	72,4
$^{5}/_{2}$	70,6	70,5	71,7	71,8	72,4	72,9
$^{7}/_{2}$	70,5	70,9	71,9	72,1	73,2	73,1
$^{9}/_{2}$	70,6	71,0	72,3	72,4	73,5	73,5
$^{11}/_{2}$	71,1	71,4	72,2	72,8	73,6	73,6
$^{13}/_{2}$	71,2	71,6	72,5	73,1	73,7	73,6
$^{15}/_{2}$	71,8	72,1	73,1	73,8	74,0	73,8
$^{17}/_{2}$	72,4	72,6	73,5	74,1	74,5	74,7
$^{19}/_{2}$	72,7	73,2	73,9	74,6	74,7	75,2
$^{21}/_{2}$	73,3	73,9	74,4	75,5	75,6	76,0
$^{23}/_{2}$	73,8	74,7	75,2	76,2	76,1	76,4
$^{25}/_{2}$	74,5	75,5	75,8	76,8	77,0	76,7
$^{27}/_{2}$	75,3	76,3	76,6	77,8	77,3	77,3
$^{29}/_{2}$	76,0	77,1	77,3	78,4	78,2	78,5
$^{31}/_{2}$	76,8	77,8	78,1	79,0	78,9	79,0
$^{33}/_{2}$	77,7	78,8	78,8	79,5	79,9	80,2
$^{35}/_{2}$	78,6	79,7	79,7	80,3	80,8	81,4
$^{37}/_{2}$	79,4	80,3	80,9	81,1	82,2	82,4
$^{39}/_{2}$	80,5	81,0	81,5	82,3	83,0	83,5
$^{41}/_{2}$	81,2	81,9	82,6	83,1	83,6	83,8
$^{43}/_{2}$	82,3	83,1	83,4	84,0	84,7	85,0

	n''					
	0	1	2	3	4	5
$^{45}/_{2}$	83,4	84,1	84,7	85,0	85,6	86,0
$^{47}/_{2}$	84,7	85,3	85,3	86,0	86,8	86,8
$^{49}/_{2}$	85,6	86,5	86,6	87,0	87,7	87,8
$^{51}/_{2}$	86,9	87,8	88,0	88,3	88,9	88,9
$^{53}/_{2}$	88,2	88,9	89,3	89,3	90,0	90,2
$^{55}/_{2}$	89,4	89,8	90,7	90,6	91,0	91,2
$^{57}/_{2}$	90,2	90,8	91,7	91,8	91,8	92,3
$^{59}/_{2}$	91,8	92,1	92,8	93,0	93,9	93,8
$^{61}/_{2}$	92,5	93,3	94,0	93,7	94,7	95,4
$^{63}/_{2}$	94,0	94,9	95,0	95,6	96,0	96,5
$^{65}/_{2}$	95,9	96,0	96,3	97,3	97,6	98,0
$^{67}/_{2}$	96,8	97,3	98,0	98,7	98,8	99,1
$^{69}/_{2}$	98,4	98,7	99,3	100,1	100,2	100,6
$^{71}/_{2}$	99,8	100,2	100,4	101,4	101,3	101,9
$^{73}/_{2}$	101,4	101,6	102,0	102,8	102,5	103,4
$^{75}/_{2}$	102,3	103,0	103,8	102,8	104,2	104,8
$^{77}/_{2}$	103,3	104,4	104,9	105,1	106,1	107,2
$^{79}/_{2}$	105,0	105,9	106,3	105,7	107,4	107,0
$^{81}/_{2}$	106,4	107,0	107,6	—	108,7	109,9
$^{83}/_{2}$	107,7	108,5	109,1	—	109,2	111,2
$^{85}/_{2}$	109,2	110,2	110,6	—	110,6	112,7
$^{87}/_{2}$	111,6	111,5	111,9	—	112,2	114,0
$^{89}/_{2}$	112,8	113,2	113,4	—	114,6	115,6
$^{91}/_{2}$	114,2	114,7	114,9	—	115,8	—
$^{93}/_{2}$	115,6	116,0	116,0	—	117,4	—
$^{95}/_{2}$	117,3	117,4	117,8	—	118,2	—
$^{97}/_{2}$	118,8	119,0	119,6	—	118,9	—
$^{99}/_{2}$	120,1	120,5	121,2	—	120,8	—
$^{101}/_{2}$	121,6	122,3	122,5	—	122,2	—
$^{103}/_{2}$	122,7	123,6	123,9	—	124,1	—
$^{105}/_{2}$	124,6	124,9	125,7	—	126,6	—
$^{107}/_{2}$	—	126,6	127,3	—	128,0	—
$^{109}/_{2}$	—	128,7	128,8	—	128,8	—
$^{111}/_{2}$	—	130,3	130,8	—	130,8	—
$^{113}/_{2}$	—	131,5	132,4	—	131,6	—
$^{115}/_{2}$	—	133,1	133,4	—	131,7	—
$^{117}/_{2}$	—	134,3	135,2	—	135,5	—
$^{119}/_{2}$	—	136,3	136,9	—	137,1	—
$^{121}/_{2}$	—	138,1	137,8	—	137,4	—
$^{123}/_{2}$	—	139,9	139,5	—	139,8	—
$^{125}/_{2}$	—	141,1	142,4	—	143,2	—
$^{127}/_{2}$	—	—	143,4	—	—	—
$^{129}/_{2}$	—	—	144,4	—	—	—
$^{131}/_{2}$	—	—	146,2	—	—	—
$^{133}/_{2}$	—	—	147,2	—	—	—
$^{135}/_{2}$	—	—	148,8	—	—	—
$^{137}/_{2}$	—	—	151,6	—	—	—
$^{139}/_{2}$	—	—	152,2	—	—	—
$^{141}/_{2}$	—	—	153,9	—	—	—
$^{143}/_{2}$	—	—	155,5	—	—	—
$^{145}/_{2}$	—	—	155,9	—	—	—

Tabelle 33. $\Delta\Pi'/\overline{B}'$, Angeregtes Niveau.

	n'			
	0	1	2	3
$^3/_2$	25,5	27,1	31,4	32,0
$^5/_2$	26,5	28,2	31,8	32,7
$^7/_2$	26,8	29,0	31,6	32,3
$^9/_2$	27,7	29,6	31,5	33,4
$^{11}/_2$	28,4	30,0	32,6	33,5
$^{13}/_2$	28,8	31,3	32,6	35,2
$^{15}/_2$	29,9	32,4	33,4	35,2
$^{17}/_2$	30,8	34,0	34,6	35,9
$^{19}/_2$	32,4	36,0	35,7	37,7
$^{21}/_2$	33,5	36,4	36,6	38,4
$^{23}/_2$	34,9	38,0	37,8	39,5
$^{25}/_2$	36,2	39,7	39,1	41,7
$^{27}/_2$	37,8	40,6	40,8	42,2
$^{29}/_2$	38,6	41,6	41,9	43,6
$^{31}/_2$	40,9	43,3	43,7	45,5
$^{33}/_2$	42,5	46,5	45,1	46,8
$^{35}/_2$	44,3	46,8	46,5	48,2
$^{37}/_2$	46,4	48,9	49,1	49,9
$^{39}/_2$	47,8	50,9	50,2	51,8
$^{41}/_2$	49,2	49,3	51,1	54,6
$^{43}/_2$	50,8	52,1	52,7	55,2
$^{45}/_2$	52,6	52,9	54,4	56,8
$^{47}/_2$	—	56,0	55,9	57,6
$^{49}/_2$	—	—	59,6	—
$^{51}/_2$	—	—	63,2	—

Auf Grund der Wellenmechanik gab Ph. M. Morse* für die potentielle Energie folgende Formel an:

$$E(r) = V e^{-2a(r-r_e)} - 2V e^{-a(r-r_e)} \qquad \text{(II)}$$

Die Konstanten V und a berechnen sich mit Hilfe der Vibrationskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ zu:

$$V(\text{cm}^{-1}) = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}, \qquad a = \left(\frac{8\pi^3 c\mu\omega_e x_e}{h}\right)^{1/2}.$$

Die Konstanten des NO-Moleküls, die auf Grund der Wellenmechanik etwas anders definiert werden, sind in der Tabelle 35 enthalten. Die Bezeichnungen sind dieselben, die O. W. Richardson** im „Molecular Spectra and Molecular Structure", S. 632 empfohlen hat.

Die Fig. 1 und 2 stellen die Potentialenergiekurven des NO-Moleküls in relativer Lage zum Grundniveau dar. (Die Dublettniveaus sind durch ihre Mittelwerte ersetzt.) Die Kurven der Fig. 1 sind mit der Gleichung (I),

* Ph. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 59, 1929.
** O. W. Richardson, Trans. Faraday Soc. **25**, 628, 1929.

die der Fig. 2 mit der Gleichung (II) berechnet. Die Kurven $4\,\Sigma$ und $4\,\Pi$ wurden derart in die betreffende Figur eingezeichnet, daß die Abstände ihrer Tiefpunkte von der Abszissenachse die Wellenzahlen der Nullinien der (0, 0)-Banden der Systeme γ bzw. β ergeben. Die Kurven der Fig. 2 streben also bei unendlich großen Kernabständen asymptotisch den

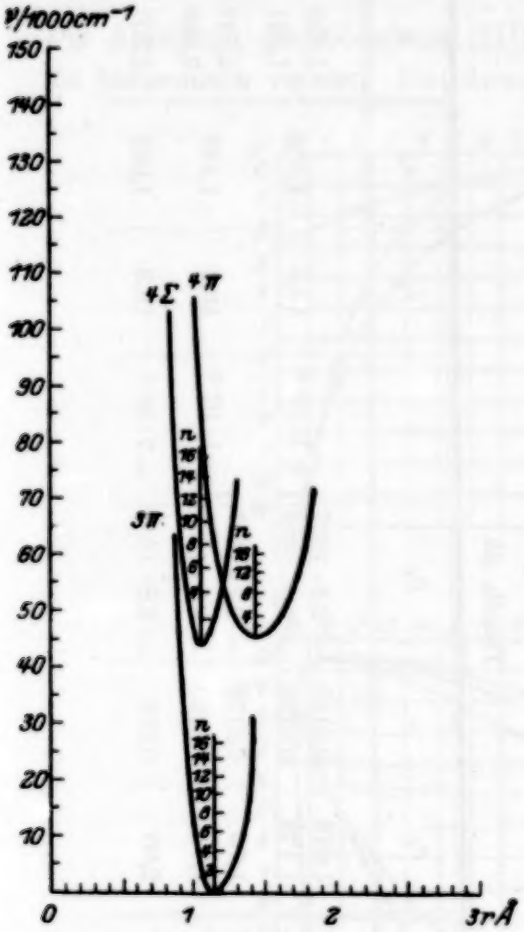


Fig. 1.

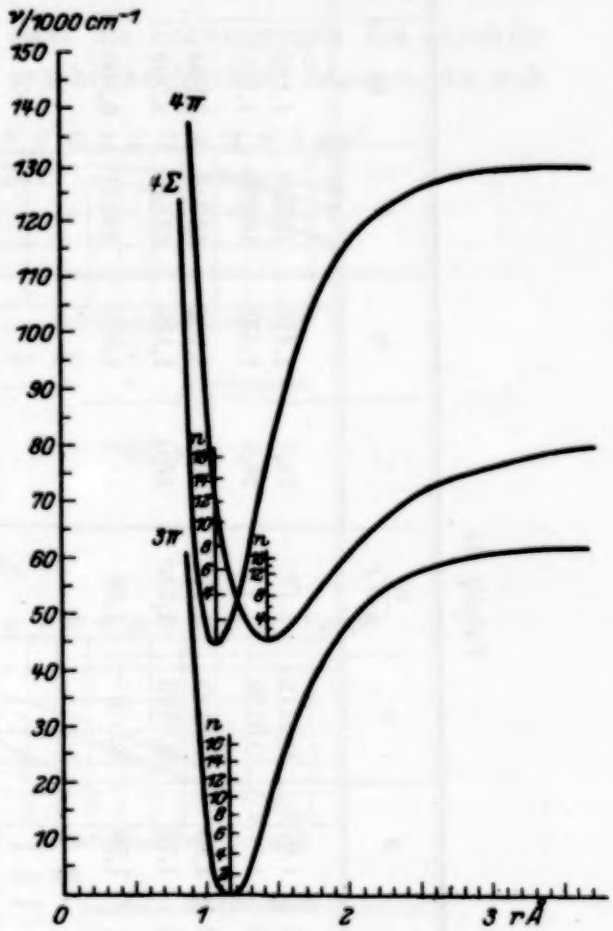


Fig. 2.

Maxima zu, deren Zahlenwerte (in Einheiten von cm^{-1}) in der letzten Spalte der Tabelle 85 (unter A) zu finden sind.

VII. Condons Parabeln. Die wahrscheinlichsten Übergänge eines zweiatomigen Moleküls von den Anfangsvibrationszuständen n' in die Endvibrationszustände n'' liegen nach Condon* in dem Kantenschema auf der Parabel:

$$n'' = A + B\,n' \pm C\sqrt{n'} \mp D\,n'. \qquad \text{(III)}$$

* E. Condon, l. c. S. 1189.

Tabelle 34.

	ω	ωx	x	B	α	$\frac{h}{8\pi^2 I}$	I	r_0	U	u_2	u_3	u_4
$4\,^2\Pi_{1/2}$.	1029,43	7,460	0,00725	1,070	0,0116	1,122	24,7	1,415	18254	1,182	2,158	4,87
$4\,^2\Pi_{3/2}$.	1030,88	7,455	0,00723	1,168	0,0189	1,112	24,9	1,421	18225	1,185	3,027	9,61
$3\,^2\Pi_{1/2}$.	1892,12	14,424	0,00762	1,69	0,0175	1,721	16,1	1,143	63740	3,993	10,02	30,00
$3\,^2\Pi_{3/2}$.	1891,98	14,454	0,00764	1,73	0,0190	1,730	16,0	1,139	63620	3,992	10,53	33,30
$4\,^2\Sigma$ . .	2358,0	16,3	0,00691	1,99	0,016	1,99	13,9	1,063	19541	6,200	15,11	43,34

Tabelle 35.

	ω_e	$\omega_e x_e$	x_e	B_e	α	D_e	β	I_e	r_e	a	V	A
$4\,^2\Pi_{1/2}$.	1036,9	7,460	0,00719	1,076	0,0116	$-2{,}3\cdot10^{-6}$	$+1\cdot10^{-8}$	24,6	1,419	1,832	36030	81500
$4\,^2\Pi_{3/2}$.	1038,3	7,455	0,00718	1,178	0,0189	$-3{,}0\cdot10^{-6}$				1,831	36155	
$3\,^2\Pi_{1/2}$.	1906,5	14,424	0,00757	1,70	0,0175	$-2{,}7\cdot10^{-6}$	$-1\cdot10^{-8}$	16,1	1,143	2,547	63001	62900
$3\,^2\Pi_{3/2}$.	1906,4	14,454	0,00758	1,74	0,0190	$-2{,}9\cdot10^{-6}$				2,549	62863	
$4\,^2\Sigma$ . .	2374,3	16,3	0,00687	2,00	0,016	$-2{,}8\cdot10^{-6}$	$-7\cdot10^{-8}$	13,9	1,062	2,707	86462	130600

Für die β- und γ-Banden bekommt man folgende Koeffizienten A, B, C, D:

	A	B	C	D
β	10,8	1,2	8,9	— 0,14
γ	0,86	1,02	2,07	— 0,22

Die Ableitung der Gleichung (III) setzt die Schwingungen des Moleküls als harmonisch voraus. Condons graphische Methode dagegen, die sich

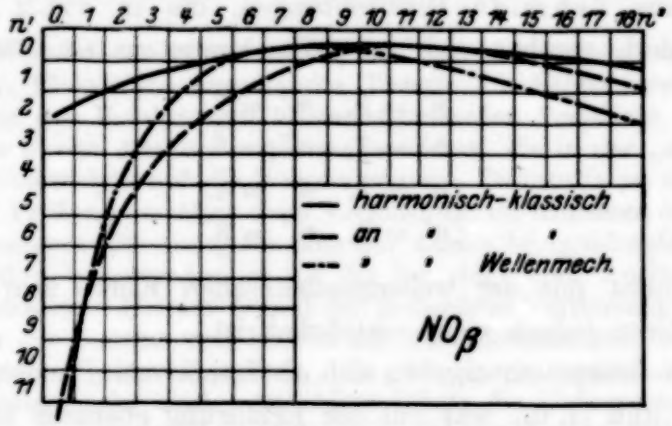


Fig. 3a.

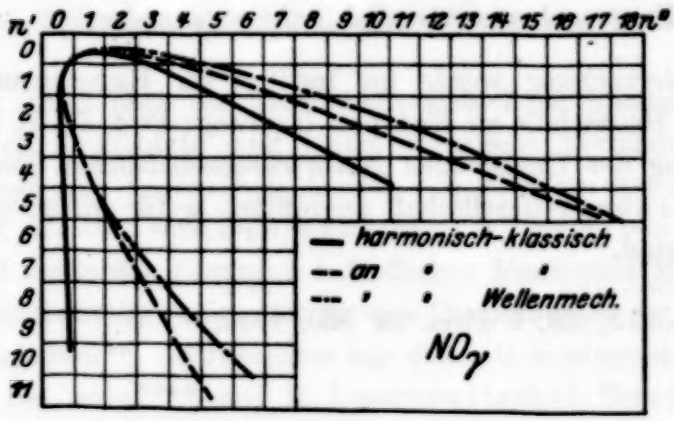


Fig. 3b.

mit Hilfe der Kurven der potentiellen Energie — nach der Art der Fig. 1 — durchführen läßt, beruht auf der Annahme, daß die Schwingungen des Moleküls anharmonisch sind („Corrected law"). (Für die β-Banden haben Jenkins, Barton und Mulliken diese Kurve auf S. 185 ihrer Arbeit gezeichnet.)

Da auf Grund der Wellenmechanik eine bessere Anpassung an die tatsächlichen Verhältnisse zu erwarten ist, schien es uns zweckmäßig, das Condonsche Verfahren auch auf die potentiellen Energiekurven der Fig. 2 anzuwenden. Zusammenfassend geben die Fig. 3a und b die Condon-

schen Parabeln, die für die β- und γ-Bandensysteme 1. auf Grund der Gleichung (III) mit den Konstanten der darauffolgenden Tabelle, 2. nach der graphischen Methode Condons angewandt auf die Kurven der Fig. 1, und 3. auf die Kurven der Fig. 2 gewonnen wurden.

Vergleicht man nun die beobachtete Intensitätsverteilung der β- und γ-Bandensysteme* mit der Fig. 3, so läßt sich feststellen, daß die „wellenmechanischen" Kurven den Versuchsdaten besser als die anderen angepaßt sind.

Denn aus Schmids Beobachtungen, die in Fig. 2 seiner Arbeit dargestellt sind, ergeben sich im β-Bandensystem als stärkste Banden

$$\begin{aligned} n' &= 0, \quad n'' = 7, \\ n' &= 1, \quad n'' = 5, \\ n' &= 2, \quad n'' = 4, \\ n' &= 3, \quad n'' = 3, \end{aligned}$$

welches Resultat mit der wellenmechanischen Kurve sehr gut stimmt, mit den anderen jedoch nicht verträglich ist.

Im γ-Bandensystem ergeben sich als intensivste Banden (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3) und (1, 0), was mit der Erfahrung ebenfalls übereinstimmt. Jedoch laufen die verschiedenen Parabeln in dem bisher untersuchten Teile des γ-Kantenschemas ziemlich nahe zueinander.

Die Untersuchung wurde im Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule zu Budapest (Leitung: Prof. Dr. B. Pogány) mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt, wofür wir zu größtem Dank verpflichtet sind.

* R. Schmid, ZS. f. Phys. **59**, 850, 1930.

Über die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen durch Elektrolyte*.

Von **A. W. Banow** in Woronesh.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1930.)

Die von S. I. Wawilow zur Auslöschung der Fluoreszenz der Farbstofflösungen durch Elektrolyte angewandte Theorie der Stöße zweiter Art gibt keine völlig mit den Erfahrungen übereinstimmenden Resultate. Dieser Umstand läßt eine zweite Auslöschungsursache suchen, die in der „aussalzenden" Wirkung der Elektrolyte auf die fluoreszierenden Farbstoffe zu sehen ist. Die experimentelle Prüfung bestätigt diese Vermutung; im einzelnen ist festgestellt, daß die Fluoreszenzauslöschung für eine der Auslöschungsschwelle nahe Farbstoffkonzentration bedeutender ist als die bei einer dem Auslöschungsgebiet fernen Konzentration. Die auf Grund der gemachten Vermutung ausgeführten Bestimmungen der Summe von Radien der Farbstoffmoleküle und der Ionen von Elektrolyten ergaben Resultate, die den durch andere Methoden gewonnenen Angaben nahe sind. Außerdem führte die Untersuchung der Auslöschungskurven zur Feststellung folgender Abhängigkeit zwischen der Konzentration des Elektrolyts c und dem Intensitätsverhältnis beim Vorhandensein und Fehlen der Elektrolyte L/L_0: $L/L_0 = e^{-k\sqrt{c}}$ für eine Reihe von Fällen.

§ 1. Der Frage nach der Fluoreszenzauslöschung flüssiger Farbstofflösungen durch Elektrolyte und einige organische Verbindungen ist in der letzten Zeit eine bedeutende Anzahl von Arbeiten gewidmet. Fast in allen diesen Arbeiten wird die Übertragung der Energie von den erregten Molekülen auf die in den Lösungen befindlichen Ionen oder Moleküle einer anderen Art durch Stöße zweiter Art für eine Grundursache der Fluoreszenzauslöschung gehalten**. Ausführlicher legt diesen Gesichtspunkt S. I. Wawilow*** dar, der seine**** und M. Leontowitschs† Berechnungen der mittleren Zeit zwischen einer Molekülerregung und seinem Zusammenstoß mit anderen Molekülen benutzt und daraus folgende Beziehung zwischen der Konzentration des die Fluoreszenz auslöschenden Stoffes c und dem

---

* Vorgetragen am 29. März 1930 in dem „Colloquium über Kolloidchemie" im Landwirtschaftlichen Institut zu Woronesh.

** F. Perrin, C. R. **184**, 1121, 1927; W. West, R. H. Müller und E. Jette. Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 294, 1928.

*** S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **53**, 665, 1928.

**** S. I. Wawilow, ebenda **50**, 52, 1928.

† M. Leontowitsch, ebenda **50**, 58, 1928.

Verhältnis L_0/L herleitet, wo L_0 und L Fluoreszenzintensitäten beim Fehlen und beim Vorhandensein eines die Fluoreszenz auslöschenden Stoffes sind:

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{\tau N k T \alpha}{3\eta} c. \qquad (1)$$

Hier ist τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls, N die Zahl der Moleküle in 1 g des die Fluoreszenz auslöschenden Stoffes, η die Zähigkeit, T die Temperatur, k eine Konstante und α eine Größe, die von der Beziehung zwischen den Größen der Radien des Moleküls des fluoreszierenden Farbstoffs und des die Fluoreszenz auslöschenden Stoffes abhängt und nahezu gleich 5 ist. S. I. Wawilow zeigt, daß diese Beziehung die Möglichkeit gibt, τ auszurechnen, indem man L_0/L in Abhängigkeit von c auf experimentellem Wege bestimmt. Die von ihm in dieser Weise gefundenen Werte τ für Uranin und Rhodamin B* kommen nahe denjenigen des τ, die unmittelbar für diese Farbstoffe von Gaviola** bestimmt sind. Diese Übereinstimmung bestätigt wohl die Richtigkeit der Anwendung der Theorie der Zusammenstöße auf die in Betracht kommende Erscheinung. Trotzdem kann jedoch die Theorie der Zusammenstöße die Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte nicht völlig erklären, was unter anderem auch S. I. Wawilow*** betont. So wird sogar in den Fällen, die S. I. Wawilow die Möglichkeit gaben, τ auszurechnen, die aus der Formel (1) herzuleitende geradlinige Abhängigkeit zwischen L_0/L und c auf experimentellem Wege nur für sehr schwache Elektrolytkonzentrationen bestätigt. In der Fig. 1 ist die Abhängigkeit des L_0/L von c für Chininbisulfat nach den Angaben von West und Jette**** als Beispiel angeführt; diese Abhängigkeit ist teilweise auch in der Arbeit von S. I. Wawilow angeführt. Nur der erste Teil dieser Kurve, der die ersten drei bis vier Punkte einschließt, ist einer Geraden nahe genug.

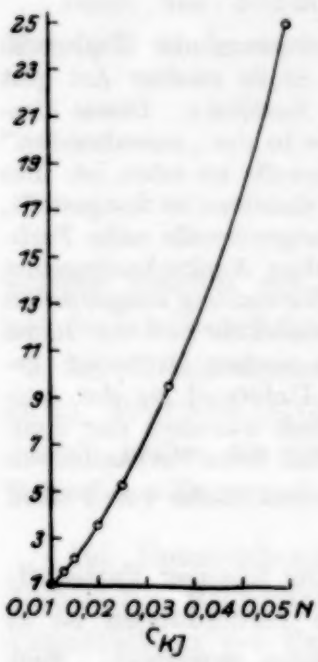


Fig. 1.

* In beiden Fällen wurden von S. I. Wawilow die Angaben über die Fluoreszenzauslöschung dieser Farbstoffe KJ benutzt; dabei wurden von ihm die Angaben für Uranin aus der Arbeit von W. West und E. Jette (Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 299, 1928) entnommen.

** E. Gaviola, ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927.

*** S. I. Wawilow, l. c.

**** W. West und E. Jette, l. c.

Es scheint eine zweite Auslöschungsursache zu geben, die die Abweichung der auf experimentellem Wege gefundenen Werte L_0/L von den der Theorie der Stöße zweiter Art entsprechenden verursacht. Nach meiner Vermutung kann die Ursache jener Effekt sein, welcher der den Chemikern gut bekannten Aussalzung ähnlich ist. Wie bekannt, besteht die Aussalzung im Sinken der auflösenden Wasserfähigkeit in bezug auf eine Reihe elektroneutralen Stoffen, falls im Wasser auch eine Menge des Elektrolyts aufgelöst ist*. Es ist zu vermuten, daß die Elektrolytionen solch eine „aussalzende" Wirkung auch auf fluoreszierende Farbstoffe ausüben. Denn das Vorhandensein der Elektrolytionen (sowie der Moleküle irgendwelcher organischen Verbindungen) in einer Farbstofflösung kann in einigen Fällen das Volumen, in dem sich die Farbstoffmoleküle befinden können, bedeutend vermindern. In der Tat, wenn r_1 der Radius des Elektrolytions und R der Radius des Farbstoffmoleküls ist, können sich die Ionen- und Farbstoffmolekülzentren nicht auf weniger als auf die Entfernung $r_1 + R$ nähern. Da die Moleküllage durch die Lage seines Zentrums bestimmt wird, so kann man sagen, daß jedes Ion von einer Radiussphäre $(r_1 + R)$ umgeben ist, die für Farbstoffmoleküle undurchdringlich ist. Wenn man aber beachtet, daß die Elektrolytionen eine hydratierte Schicht auf sich tragen und außerdem auch außerhalb dieser Schicht auf die Moleküle von Wasser und von fluoreszierendem Farbstoff einen Einfluß ausüben können, so müssen wir r_1 durch die etwas höhere Größe r, den effektiven Ionenradius, ersetzen. Wenn sich in einer Volumeneinheit n Elektrolytionen befinden, so ist das für Farbstoffmoleküle undurchdringliche Volumen φ in erster Annäherung gleich $\frac{4}{3}\pi n\,(R + r)^3$**. Da R für viele organische Farbstoffe (z. B. für Erythrosin B $R = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm, für Rhodamin B $R = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm***) genügend groß ist, kann der Ausdruck $\frac{4}{3}\pi n\,(R + r)^3$ einen genügend großen Teil des Lösungsvolumens darstellen. Die Moleküle des fluoreszierenden Farbstoffs befinden sich im übrigen Lösungsteil, mithin nimmt ihre „wahre" Konzentration zu. Wenn die ursprüngliche Farbstoffkonzentration im Gebiet der Konzentrations-

---

* Die Aussalzungstheorie vom physikalischen Gesichtspunkt ist vor kurzem von P. Debye gegeben (ZS. f. phys. Chem. **130**, 56, 1927).

** Bei hohen Konzentrationen des Elektrolyts muß das φ etwas geringer als $\frac{4}{3}\pi n(R + r)^3$ sein, weil die Gesamtwirkungssphäre der assoziierten sowie der einander nahe genug befindlichen Ionen etwas geringer als die Summe der Wirkungssphäre einzelner Ionen ist.

*** Die angeführten Werte sind nach der Formel Einsteins aus den Diffusionsangaben von R. O. Herzog und A. Polotzky (ZS. f. phys. Chem. **87**, 449, 1914) ausgerechnet.

auslöschung der Fluoreszenz oder ihm nahe genug lag, muß die Zunahme der „wahren" Farbstoffkonzentration die Fluoreszenzauslöschung verursachen*.

Es ist nicht schwierig, zu prüfen, inwieweit die hier aufgestellte Vermutung der Wirklichkeit entspricht. Wie oben gesagt, scheinen die Stöße zweiter Art die Grundursache der Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte für eine Reihe von Fällen zu sein. Wenn man also eine von dem Gebiet der Konzentrationsauslöschung ferne Konzentration des fluoreszierenden Farbstoffs nimmt, hat man in diesem Falle *eine* Auslöschungsursache (Stöße zweiter Art); wenn man aber eine im Auslöschungsgebiet befindliche Konzentration nimmt, hat man *zwei* Ursachen (Stöße zweiter Art und die Aussalzung) und muß somit eine größere Fluoreszenzauslöschung als im ersteren Falle beobachten.

Weiter wird, wie bekannt**, die Zunahme der Konzentration des Farbstoffs häufig von Veränderungen seines Absorptionsspektrums begleitet. Darum muß die Zunahme der „wahren" Farbstoffkonzentration bei Einführung eines Elektrolyts in die Lösung das Absorptionsspektrum verändern.

Schließlich ist anzunehmen, daß, wenn man die Intensität der Farbstofffluoreszenz beim Zusatz des Elektrolyts auf experimentellem Wege bestimmt, die „wahre" Farbstoffkonzentration c', die der beobachteten Intensität entspricht, sich durch die Kurve der Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz finden läßt***. Wenn man aber c' kennt, kann man den den Farbstoffmolekülen unzugänglichen Teil φ des Lösungsvolumens leicht finden und nach der oben angeführten Gleichung $R + r$ ausrechnen. Die Übereinstimmung der Ordnung der auf diese Weise bestimmten Größe $(R + r)$ mit den auf einem anderen Wege gewonnenen Angaben wird wohl auch auf die Richtigkeit der hier ausgesprochenen Vermutung über die Aussalzung, als eine der Ursachen der Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte, hinweisen.

Die Resultate der von mir ausgeführten Prüfung der hier aufgestellten Sätze sind unten dargelegt. Dabei wurde die Fluoreszenzintensität mittels

---

* Ähnliche Überlegungen über die Wirkung der Kolloidionen auf die Farbstoffmoleküle wurden vom Verfasser früher ausgesprochen [Arbeiten des Wissenschaftlichen Forschungsinstituts zu Woronesh **3**, 129, 1929 (russ.)] und auf experimentellem Wege vom Verfasser und von A. Jakowlew in dem [in der ZS. f. phys. Chem. (russ.) abzudruckenden] Artikel: „Über eine Methode der Bestimmung der Wirkungssphäre der Kolloidteilchen" geprüft.

** B. Söderborg, Ann. d. Phys. **41**, 381, 1913.

*** Dabei sind freilich auch andere Auslöschungsursachen zu berücksichtigen, wenn sie die Fluoreszenzintensität in merklicher Weise beeinflussen.

eines König-Martensschen Spektralphotometers gemessen. Als Lichtfilter für das die Fluoreszenz erregende Licht diente $CuSO_4$ in Ammoniakwasser gelöst.

§ 2. Zunächst habe ich einige Auslöschungsfälle der Fluoreszenz von wässerigen Farbstofflösungen durch Elektrolyte für zwei Farbstoffkonzentrationen untersucht, von denen die eine vom Gebiet der Konzentrationsauslöschung weit entfernt, die andere der Auslöschungsschwelle nahe ist*.

Die Resultate der Untersuchungen sind in den Tabellen 1 bis 4 und in den Fig. 2 bis 5 wiedergegeben**.

Tabelle 1. Eosin G + NaJ.

Konzentration von Eosin G	c_{NaJ}						
	0,00	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
$5 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,86	0,75	0,57	0,42	0,24	0,08
$5 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,70	0,57	0,39	0,29	0,15	0,04

Tabelle 2. Erythrosin B + KBr.

Konzentration von Erythrosin B	c_{KBr}					
	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
$5 \cdot 10^{-5}$	1,00	1,00	0,97	0,94	0,91	0,88
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,92	0,89	0,83	0,77	0,70

* Eine Untersuchung der Fluoreszenzauslöschung von Fluorescein durch Resorcin bei zwei Fluoresceinkonzentrationen ist von F. Vitte (Journ. chim. phys. **26**, 276, 1929) ausgeführt worden. Da jedoch die beiden Fluoresceinkonzentrationen sich bei ihr im Gebiet der Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz befanden, so ist es schwierig, irgendwelche Schlüsse aus dem von ihr beobachteten Unterschiede des Verlaufs der Auslöschungskurve in diesen beiden Fällen zu ziehen.

** In den Tabellen sind die Verhältnisse der Intensitäten der Farbstofffluoreszenz in Anwesenheit des Elektrolyts zur Intensität der Farbstofffluoreszenz in Abwesenheit des Elektrolyts angegeben. Diese Verhältnisse sind denjenigen der Fluoreszenzausbeuten sehr nahe, da die beim Vorhandensein von Elektrolyten in der Lösung zu beobachtenden Änderungen der Absorptionsspektren des Farbstoffs (§ 3) für schwache Farbstoffkonzentrationen gering sind, bei den der Auslöschungsschwelle nahen Farbstoffkonzentrationen aber das die Fluoreszenz erregende Licht praktisch vollständig in der Lösung absorbiert wird; darum konnten die Änderungen des Absorptionsspektrums keine merkliche Veränderung der Quantität des absorbierten Lichtes hervorrufen.

Die Elektrolytkonzentrationen sind überall in g-äquiv./Liter, die Farbstoffkonzentrationen in g/cm³ gegeben.

Tabelle 3. Rhodamin 6 g + K Br.

Konzentration von Rhodamin 6 g	c_{KBr}						
	0,00	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
$2 \cdot 10^{-5}$	1,00	1,00	1,00	0,97	0,91	0,85	0,75
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,85	0,78	0,72	0,61	0,48	0,32

Tabelle 4. Rhodamin 6 g + $BaCl_2$.

Konzentration von Rhodamin 6 g	c_{BaCl_2}						
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0
$2 \cdot 10^{-5}$	1,00	1,00	0,99	0,96	0,93	0,88	0,81
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,84	0,78	0,74	0,67	0,57	0,43

Man sieht, daß in allen untersuchten Fällen die Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte bei einer größeren Farbstoffkonzentration bedeutend

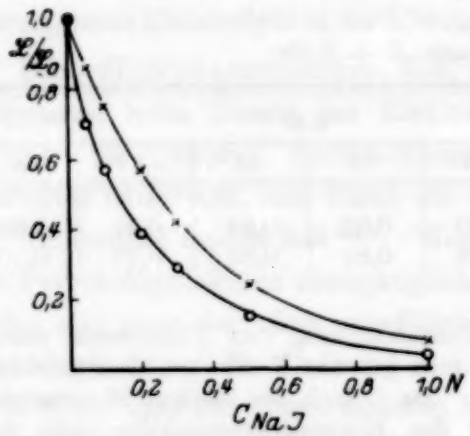


Fig. 2.
Eosin G + Na J.
× $c = 5 \cdot 10^{-5}$,
○ $c = 5 \cdot 10^{-4}$.

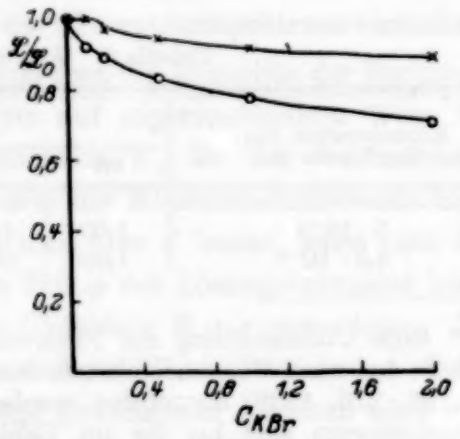


Fig. 3.
Erythrosin B + K Br.
× $c = 5 \cdot 10^{-5}$,
○ $c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

größer ist. Dieses Ergebnis kann weder durch die Theorie der Zusammenstöße, noch durch die Vermutung, daß die Fluoreszenzauslöschung durch eine chemische Reaktion zwischen dem Elektrolyt und den Farbstoffmolekülen hervorgerufen ist, erklärt werden. Die im § 1 aufgestellte Vermutung über die Aussalzung als eine Ursache der Fluoreszenzauslöschung läßt, wie oben gesagt, gerade ein solches Resultat erwarten. Weiter beobachtet man nur in einem Falle (Eosin *G* + Na J) eine bedeutende Fluoreszenzauslöschung auch bei einer schwachen Farbstoffkonzentration. Hier scheinen die Stöße zweiter Art eine Grundursache der Auslöschung zu

sein, die Aussalzung aber ist ein nebensächlicher Faktor, der bei großen Farbstoffkonzentrationen bemerkbarer ist. In den übrigen Fällen wird eine sehr unbedeutende Fluoreszenzauslöschung bei einer schwachen Farbstoffkonzentration beobachtet; dabei beginnt die Fluoreszenzauslöschung erst dann, wenn die Elektrolytkonzentration 0,15 bis 0,2 n erreicht. Dies Resultat, das sich durch die Theorie der Stöße zweiter Art (und durch die Vermutung des Vorhandenseins von chemischen Reaktionen) auch nicht erklären läßt, entspricht vollständig den Schlüssen der Aussalzungstheorie. Denn, wenn man die Aussalzung für die einzige Ursache der Fluoreszenzauslöschung hält, hat man zu erwarten, daß die ersten Elektrolytportionen

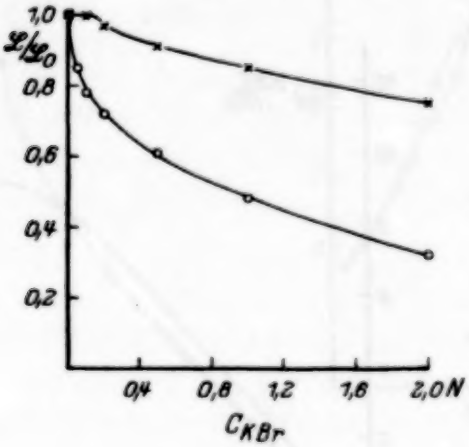


Fig. 4.
Rhodamin 6 g + K Br.
× $c = 2 \cdot 10^{-5}$,
○ $c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

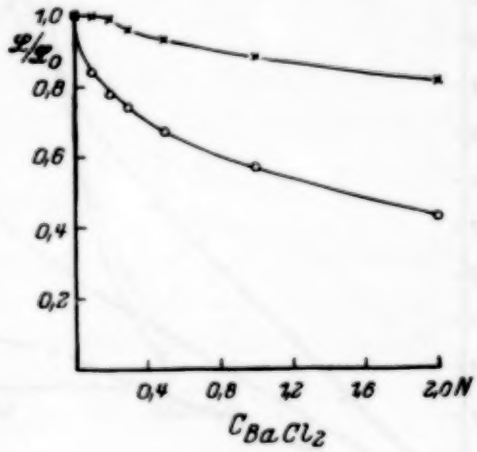


Fig. 5.
Rhodamin 6 g + $BaCl_2$.
× $c = 2 \cdot 10^{-5}$,
○ $c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

keine Abnahme der Fluoreszenzintensität einer schwachen Farbstofflösung verursachen werden, da in diesem Falle die wahre Farbstoffkonzentration, wenn sie auch steigt, doch die Schwelle der Konzentrationsauslöschung noch nicht erreicht.

Die Untersuchung des Charakters der Abhängigkeit L/L_0 von c zeigte, daß im ersten Falle (Eosin G + Na J) eine logarithmische (d. h. in der Form $L/L_0 = e^{-kc}$) Abhängigkeit bei der Farbstoffkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ statthat. In den übrigen drei Fällen wird zwischen L/L_0 und c die Beziehung $L/L_0 = e^{-k\sqrt{c}}$ beobachtet, wo k eine Konstante ist. Diese Abhängigkeit ist für große Farbstoffkonzentrationen sehr deutlich ausgeprägt (Fig. 6), sie kann aber auch für schwache Farbstoffkonzentrationen verfolgt werden (Fig. 7). Aber in diesem Falle verändert sich etwas die Abhängigkeit L/L_0 von c und hat die Form $L/L_0 = e^{-k\sqrt{c - c_0}}$, wo c_0 eine der Auslöschungsschwelle entsprechende Elektrolytkonzentration ist.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Auslöschung von Farbstoffluoreszenz durch Elektrolyte lassen also folgende Schlüsse ziehen:

1. In allen untersuchten Fällen wird eine größere Fluoreszenzauslöschung bei einer der Auslöschungsschwelle nahen, als bei einer schwachen Farbstoffkonzentration beobachtet.

2. In einer Reihe von Fällen wird bei schwachen Farbstoffkonzentrationen eine sehr unbedeutende Fluoreszenzauslöschung beobachtet,

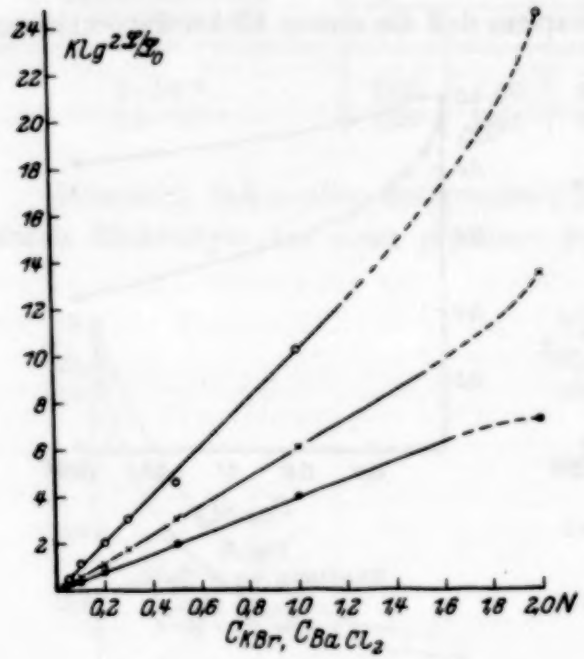


Fig. 6.
○ Rhodamin 6g ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) + KBr,
● Erythrosin B ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) + KBr,
× Rhodamin 6g ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) + $BaCl_2$.

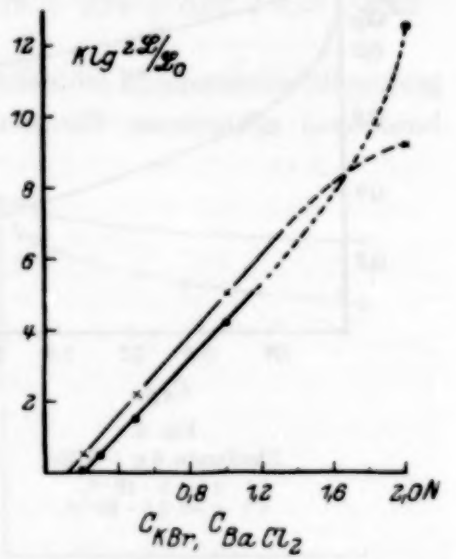


Fig. 7.
× Erythrosin B ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) + KBr,
● Rhodamin 6g ($c = 2 \cdot 10^{-5}$) + $BaCl_2$.

wobei die ersten Elektrolytportionen keine Fluoreszenzauslöschung hervorrufen, die erst nach einer „Auslöschungsschwelle" beginnt.

3. Die gewonnenen Resultate widersprechen sowohl der Theorie der Zusammenstöße, als auch der Vermutung, daß die Auslöschung durch chemische Reaktionen verursacht wird. Die Vermutung aber, daß die Auslöschung durch Aussalzung hervorgerufen wird, erklärt leicht die gewonnenen Resultate.

4. Für die Fälle, in denen die Fluoreszenzauslöschung durch die Aussalzung bedingt zu sein scheint, läßt sich folgende Abhängigkeit zwischen L/L_0 und c feststellen: $L/L_0 = e^{-k\sqrt{c}}$.

§ 8. Oben ist bereits darauf hingewiesen, daß bei Einführung eines Elektrolyts in eine Farbstofflösung eine Veränderung des Absorptionsspektrums zu erwarten ist. Diese Veränderungen müssen dem Aussalzungseffekt proportional und im einzelnen desto größer sein, je größer die Farbstoffmoleküle sind.

Darum habe ich eine Reihe von Messungen der Absorptionsspektren der Farbstoffe bei Einführung von Elektrolyten in die Lösung und bei

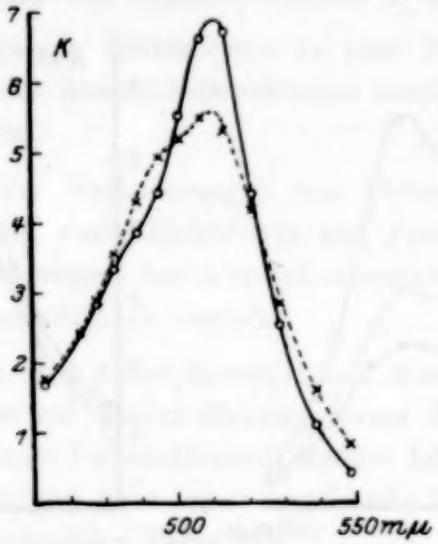


Fig. 8.
Absorptionsspektrum von Eosin G für $c = 5 \cdot 10^{-4}$ (relative Messungen).
○ in Wasser,
× in NaCl-Lösung ($C_{NaCl} = 3\ n$).

Zunahme der Farbstoffkonzentration vorgenommen. In den Fig. 8 bis 10 sind beispielsweise inige von diesen Beobachtungen dargestellt. Dabei wurde der Absorptionskoeffizient nach der Formel $k = \frac{1}{cd} \ln \frac{J_0}{J}$ ausgerechnet, wo c die Farbstoffkonzentration in g/cm³, d die Schichtdicke in Zentimeter, J_0 und J Intensitäten des fallenden und durchgelassenen Lichtes sind*.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die bei Zunahme der Farbstoffkonzentration charakteristischen Veränderungen der Absorptionsspektren (Sinken des Grund- und Steigen des zweiten Maximums) auch bei einem Zusatz von Elektrolyten zu einer Farbstofflösung eintreten. Einige Unter-

* Da ich mir die Aufgabe gestellt hatte, nur den Charakter der Veränderungen des Absorptionsspektrums festzustellen, strebte ich keine allzu große Genauigkeit der Messungen an.

schiede der Veränderungen der Absorptionsspektren von Rhodamin 6 g in diesen beiden Fällen werden durch den Umstand leicht erklärt, daß das Vorhandensein einer bedeutenden Quantität des Elektrolyts in einer Farbstofflösung den Charakter der Aggregation von Farbstoffmolekülen zu Komplexen etwas verändern kann. Besonders groß sind die Änderungen des Absorptionsspektrums von Rhodamin 6 g, was durch eine bedeutende Radiusgröße des Moleküls von Rhodamin 6 g und durch die damit verbundene Aussalzungsstärke erklärt wird. Daß die Aussalzung beim Zusatz

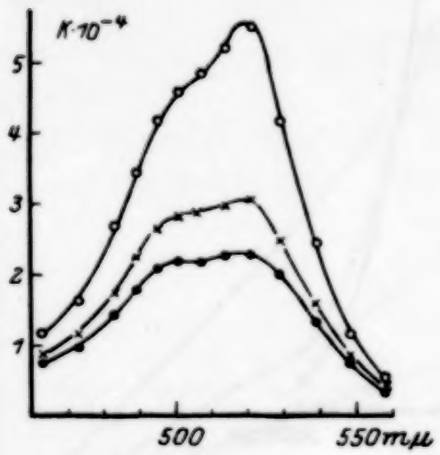


Fig. 9.
Absorptionsspektrum von Rhodamin 6 g ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$).
○ in Wasser,
× in KBr-Lösung ($c = 0{,}5$ n),
● in KBr-Lösung ($c = 1{,}0$ n).

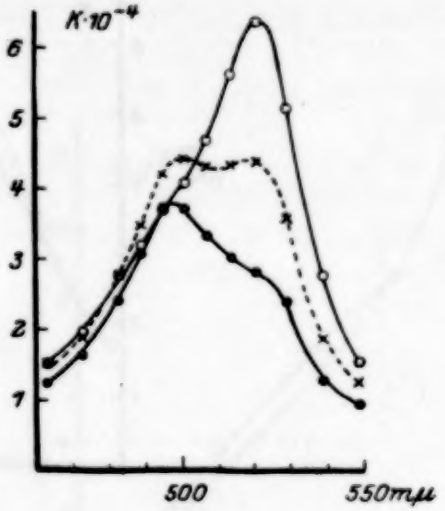


Fig. 10.
Absorptionsspektrum von Rhodamin 6 g.
○ $c = 5 \cdot 10^{-5}$,
× $c = 5 \cdot 10^{-4}$,
● $c = 2 \cdot 10^{-3}$.

von KBr zur Lösung des Rhodamins 6 g sehr groß ist, wird auch durch die Tatsache bewiesen, daß beim Stehen einer Lösung von Rhodamin 6 g, die auch eine Quantität KBr (z. B. 1 n-Konzentration) enthält, Rhodamin 6 g nach einiger Zeit teilweise aus der Lösung in Form eines Niederschlags herausfällt*.

Die oben erwähnten Änderungsfälle der Absorptionsspektren von Farbstoffen beim Zusatz von Elektrolyten zu Farbstofflösungen bezogen sich auf die der Auslöschungsschwelle nahen Farbstoffkonzentrationen

* Die zu untersuchenden Lösungen wurden dabei in folgender Weise hergestellt. Es wurden ein Farbstoff und der Elektrolyt einzeln aufgelöst und entsprechende Mengen dieser Lösungen zusammengegossen. Wenn aber ein Farbstoff in eine Elektrolytlösung gesenkt wurde, ging die Auflösung recht langsam vor sich und kam nicht immer zu Ende.

($2{,}5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$). Für die schwachen Lösungen aber haben wir vom Gesichtspunkt der Aussalzungstheorie eine bedeutend geringere Änderung des Absorptionsspektrums zu erwarten. In der Tat zeigte die von mir ausgeführte Untersuchung des Absorptionsspektrums von Rhodamin 6 g bei einer Konzentration $1 \cdot 10^{-5}$ nur unbedeutende Änderungen des Absorptionsspektrums durch Zusatz von KBr zur Lösung des Rhodamin 6 g.

Die Erforschung der Absorptionsspektren von Farbstoffen in Anwesenheit von Elektrolyten läßt also folgende Schlüsse ziehen:

1. Eine Einführung von Elektrolyten in eine Farbstofflösung verursacht eine Änderung des Absorptionsspektrums desselben, die in einigen Fällen sehr bedeutend ist.

2. Der Charakter der Veränderungen der Absorptionsspektren von Farbstoffen beim Zusatz eines Elektrolyts zur Farbstofflösung ist im allgemeinen den Veränderungen der Absorptionsspektren bei einiger Zunahme der Farbstoffkonzentration ähnlich.

3. Die Änderungen der Absorptionsspektren von Farbstoffen beim Zusatz eines Elektrolyts zur Farbstofflösung, sowie der in diesem Falle manchmal zu beobachtende Farbstoffausfall aus der Lösung bestätigen die im § 1 gemachte Vermutung über eine aussalzende Wirkung von Elektrolyten auf die fluoreszierenden Farbstoffe.

§ 4. Im § 1 wurde schon darauf hingewiesen, daß die Annahme der Hypothese einer aussalzenden Wirkung der Elektrolytionen auf die fluoreszierenden Farbstoffe die Größenordnung $(R + r)$, d. h. der Summe des Radius des Farbstoffmoleküls und des effektiven Radius des Elektrolytions, ausrechnen läßt. In diesem Paragraphen wird ein Bestimmungsversuch dieser Größe für die Lösungen des Rhodamin 6 g und des Erythrosin B dargelegt, die auch eine Menge KBr oder $BaCl_2$ enthalten. Wie oben gesagt, ist die Fluoreszenzauslöschung in diesen Fällen völlig der Aussalzung zuzuschreiben, und es entfällt also die Notwendigkeit der Einführung von Korrekturen wegen der Wirkung der anderen Auslöschungsfaktoren.

Wir wollen zunächst die Größe $R + r$ für Rhodamin 6 g und KBr finden. Die Fluoreszenzintensität von Rhodamin 6 g ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) bei der Konzentration KBr 0,05 n ist gleich 0,85 (im Verhältnis zur Normalintensität in Abwesenheit von KBr). Indem man auf der Kurve der Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz den Punkt mit der Ordinate 0,85 findet, sieht man, daß ihm die Konzentration von Rhodamin 6 g $4{,}5 \cdot 10^{-4}$

entspricht*. Indem man diese Konzentration als die „wahre" ansieht, kann man ein φ für Farbstoffmoleküle undurchdringliches Volumen in 1 cm³ aus der Gleichung

$$\frac{2{,}5 \cdot 10^{-4}}{1 - \varphi} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$$

finden. Hieraus ergibt sich $\varphi = 0{,}44$. Indem man weiter die Gleichung $^4/_3 \pi (R + r)^3 = \varphi/n$ auflöst, wo n die Zahl der Ionen K und Br in 1 cm³ der Lösung ist, gewinnt man $(R + r) = 12{,}0$ Å. Ähnlich hat man für $c_{KBr} = 0{,}1\,n$:

$$\varphi = 0{,}55, \quad R + r = 10{,}2 \text{ Å}.$$

Endlich für $c_{KBr} = 0{,}2\,n$: $R + r = 8{,}6$ Å.

Die gewonnenen Werte sind der auf einem anderen Wege bestimmten Größe $(R + r)_0$ ziemlich nahe. Und zwar, wenn man die Radiusgröße eines Moleküls von Rhodamin B, die zweifellos der Radiusgröße eines Moleküls von Rhodamin 6 g nahe genug gleich ist, für R und das arithmethische Mittel r_K und r_{Br} für r annimmt, gewinnt man für $(R + r_0)$ den Wert $(6{,}8 + 1{,}4)$ Å $= 8{,}2$ Å**. Man sieht, daß die Übereinstimmung der Größe $R + r$, die nach der hier dargelegten Methode gewonnen ist, mit dem Werte $(R + r)_0$ genügend ist. Wie zu erwarten war, übersteigen die hier gefundenen Werte $(R + r)$ etwas die Größe $(R + r)_0$, besonders für schwache Elektrolytkonzentrationen; das scheint mit dem Umstand zusammenzuhängen, daß der effektive Ionenradius seinen normalen Radius besonders für schwache Lösungen übersteigt.

Ähnliche Resultate sind auch für Erythrosin B ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) in Anwesenheit von KBr gewonnen, und zwar:

für $c_{KBr} = 0{,}1\,n$, $R + r = 10{,}7$ Å,
„ $c_{KBr} = 0{,}2\,n$, $R + r = 8{,}6$ Å,
„ $c_{KBr} = 0{,}5\,n$, $R + r = 6{,}6$ Å.

Diese Werte liegen demjenigen $(R + r)_0 = (5{,}3 + 1{,}4) = 6{,}7$ Å genügend nahe. Dabei wird der etwas geringere Wert $(R + r)$ als $(R + r)_0$ für $c_{KBr} = 0{,}5\,n$, wie oben gesagt, leicht durch die Abnahme φ bei der Assoziation und durch die Annäherung eines Teils von Ionen aneinander leicht erklärt.

---

* A. Banow und A. Jakowlew, l. c.

** Die Größen r_K und r_{Br} sind aus den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein genommen und stellen die Größe der normalen (nicht effektiven) Radien dieser Ionen in einer Lösung dar.

Endlich wurden für Rhodamin 6 g ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) und $BaCl_2$ folgende Resultate erhalten:

$$\text{für } c_{BaCl_2} = 0{,}1\,n, \quad R + r = 10{,}8\,\text{Å},$$
$$\text{„ } c_{BaCl_2} = 0{,}2\,n, \quad R + r = 9{,}0\,\text{Å},$$
$$\text{„ } c_{BaCl_2} = 0{,}3\,n, \quad R + r = 8{,}2\,\text{Å}.$$

Diese Werte sind auch dem Wert $(R + r)_0 = 8{,}2$ Å $\left(\text{hier } r = \frac{2 r_{Cl} + r_{Ba}}{3}\right)$ nahe.

Außer den oben gezeigten Berechnungen habe ich auch einen Versuch gemacht, $R + r$ aus der auf experimentellem Wege bestimmten Schwelle der Fluoreszenzauslöschung beim Zusatz von Elektrolyten für schwache Farbstofflösungen zu finden. Für Rhodamin 6 g bei der Konzentration $2 \cdot 10^{-5}$ tritt die Fluoreszenzauslöschungsschwelle bei der Konzentration von KBr für etwa 0,13 n ein. Das Vorhandensein einer solchen Menge KBr scheint die wahre Konzentration von Rhodamin 6 g der Konzentration nahe zu bringen, die der Schwelle der Konzentrationsauslöschung entspricht ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$). Hieraus finden wir, daß $\varphi = 0{,}92$ und $R + r = 12{,}0$ Å sind. Ähnliche Berechnungen geben für Erythrosin B ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) und KBr ($c = 0{,}12\,n$) $\varphi = 0{,}80$ und $R + r = 10{,}7$ Å. Endlich gewinnen wir für Rhodamin 6 g ($c = 2 \cdot 10^{-5}$) und $BaCl_2$ ($c = 0{,}19\,n$) $\varphi = 0{,}92$ und $R + r = 10{,}8$ Å. Die hier erhaltenen Größen liegen den Werten $R + r$, die für höhere Konzentrationen von diesen Farbstoffen gewonnen sind, sowie demjenigen $(R + r)_0$, die auf einem anderen Wege bestimmt wurden, nahe.

Im allgemeinen lassen die Ergebnisse der hier ausgeführten Berechnungen folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Übereinstimmung der gewonnenen Werte $(R + r)$ mit denjenigen $(R + r)_0$, die nach anderen Methoden gefunden sind, bestätigt die den Berechnungen zugrunde liegende Vermutung, daß die Aussalzung in den genannten Fällen die einzige Ursache der Fluoreszenzauslöschung ist.

2. Die Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte scheint sich zur Bestimmung der Größe des effektiven Radius des Elektrolytions und desjenigen des Farbstoffmoleküls oder wenigstens der Ordnung dieser Größen benutzen zu lassen.

§ 5. Man sieht, daß die Untersuchung der Fluoreszenzauslöschung von Farbstofflösungen durch Elektrolyte, die Erforschung der Absorptionsspektren und schließlich die mathematischen Berechnungen die in § 1 aufgestellte Vermutung bestätigen, daß die Aussalzung eine der Ursachen

der Auslöschung der Farbstofffluoreszenz durch Elektrolyte ist. Dabei scheint die Aussalzung in einigen Fällen die einzige oder jedenfalls die Grundursache der Auslöschung zu sein. Dafür spricht sowohl die Kleinheit der Fluoreszenzauslöschung bei schwacher Farbstoffkonzentration im Vergleich zur Auslöschung bei starker Konzentration, als auch die Form der Auslöschungskurve bei schwacher Farbstoffkonzentration. In anderen Fällen weist die bedeutende Fluoreszenzauslöschung bei schwacher Farbstoffkonzentration auf das Vorhandensein oder das Vorherrschen einer anderen Auslöschungsursache (z. B. der Stöße zweiter Art) hin.

Indem wir also die Auslöschung der Farbstofffluoreszenz durch Elektrolyte bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen untersuchen, finden wir die Möglichkeit, den Einfluß der Zusammenstöße (sowie der chemischen Reaktionen) von dem Einfluß der Aussalzung zu trennen und auf diese Weise zu erklären, in welchen Fällen die Aussalzung die einzige oder die Grundursache der Auslöschung ist. Solche Fälle gibt es nach den Angaben von §2 genügend viele, und es wird durch weitere Untersuchungen in dieser Richtung ermöglicht, die Einzelheiten der Aussalzung aufzuklären und im einzelnen die Ursachen der Eigentümlichkeit der Wirkung von verschiedenen Elektrolyten auf die Fluoreszenzauslöschung der wässerigen Farbstofflösungen festzustellen. Es läßt sich übrigens jetzt auch vermuten, daß die Stärke der Aussalzung und der damit verbundenen Auslöschung einerseits von der Radiusgröße des Farbstoffmoleküls und andererseits von der Größe des effektiven Radius des Elektrolytions abhängt.

Diese Arbeit ist im Kolloidchemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts zu Woronesh ausgeführt. Dem Direktor dieses Laboratoriums, Herrn Prof. A. W. Dumanski, spreche ich meinen herzlichsten Dank für die mir freundlichst zur Verfügung gestellten notwendigen Mittel und das rege Interesse an der Arbeit aus. Auch danke ich Herrn W. L. Lewschin für kritische Bemerkungen und für das Interesse an meiner Arbeit.

Woronesh, Mai 1930.

Über eine neue Form der quasi-elektromagnetischen Gleichungen der Wellenmechanik.

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

(Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Es wird eine neue Form der quasi-elektromagnetischen Gleichungen der Wellenmechanik vorgeschlagen, welche sich bei der Einführung der Ruhmasse und der Zusatzglieder aufs engste an die Gleichungen der Weyl-Eddingtonschen Elektrodynamik anschließt. Es treten dann als Zusatzglieder die Lorentzschen Potentiale auf, welche somit in die Wellenmechanik eingeführt werden. Die Analogie zwischen der Wellenmechanik und der Lichttheorie wird dadurch viel enger. Es wird dabei noch betont, daß die ursprünglich in den Wellengleichungen auftretende Größe nicht die Ruhmasse, sondern eine Länge ist (Comptonsche Wellenlänge im Falle der Materie, kosmische Länge in der Lichttheorie). Auch die Diracsche Form der neuen Gleichungen wird abgeleitet.

1. Die quasi-elektromagnetische (oder die Diracsche) Form der Wellengleichungen der Materie darf wohl nicht als die endgültige Form dieser Gleichungen betrachtet werden. Die Art, wie man in diese Gleichungen die Ruhmasse und besonders die Zusatzglieder uM_0, uN_0 einführt*, kann nicht vollkommen befriedigen und ist durch keine Vorbilder aus der Lichttheorie belegt. Der bei der Entwicklung der Wellenmechanik so fruchtbar gewesene Gesichtspunkt, die Vorstellungen der Lichtquantentheorie auf die Materie zu übertragen, legt es nahe, als Ausgangspunkt die elektromagnetischen Gleichungen der Weyl-Eddingtonschen Theorie zu wählen, in welchen (wie der Verfasser gezeigt hat**) die quantenhafte Struktur des Lichtes enthalten ist. Es wird in der Tat unten gezeigt, daß die Parallele zwischen Licht und Materie dadurch viel enger wird: die gewöhnlich rein formal eingeführten Zusatzglieder uM_0, uN_0 erhalten die physikalische Bedeutung der Lorentzschen Potentiale und die Ruhmasse wird durch die Comptonsche Wellenlänge genau so eingeführt, wie die kosmische Länge in die Gleichungen der Weyl-Eddingtonschen Elektrodynamik.

---

* Vgl. die vorzügliche „Einführung in die Wellenmechanik" von J. Frenkel (Berlin, J. Springer, 1929), S. 110.

** Ann. d. Phys. (5) **2**, 485, 646, 1929.

2. Die mit dem kosmologischen Glied versehenen Gleichungen der Elektrodynamik in der Weylschen Theorie haben folgende Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{rot}\mathfrak{B} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = -\frac{\mathfrak{a}}{R^2}, \\ &\operatorname{div}\mathfrak{E} = -\frac{\varphi}{R^2}, \\ &\operatorname{rot}\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = 0, \\ &\operatorname{div}\mathfrak{B} = 0; \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{B} = \operatorname{rot}\mathfrak{a}, \\ &\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial t} - \operatorname{grad}\varphi, \\ &\frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{a} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{1'}$$

Hier sind φ und $\mathfrak{a}$ das skalare und das Vektorpotential; in den Gleichungen tritt zunächst eine Länge R von kosmischer Größe (= „Weltradius") auf, der man durch die Beziehung

$$R = \frac{h}{m_{00}\, c}$$

die „Ruhmasse des Lichtquants" m_{00} genau so entsprechen lassen kann, wie die Comptonsche Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{h}{m_0 c}$$

der Ruhmasse des Elektrons entspricht.

Für die Potentiale φ, $\mathfrak{a}$ gelten dann die Gleichungen:

$$\Delta\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{\varphi}{R^2}, \qquad \Delta\mathfrak{a} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{a}}{\partial t^2} = \frac{\mathfrak{a}}{R^2} \tag{2}$$

Ferner gelten für die Energiedichte W und den Energiestrom $\mathfrak{S}$ die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} W &= \frac{1}{2}\left\{\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2 + \frac{1}{R^2}(\varphi^2 + \mathfrak{a}^2)\right\}, \\ \mathfrak{S} &= c\left\{\mathfrak{E} \times \mathfrak{B} + \frac{1}{R^2}\varphi\mathfrak{a}\right\}; \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

auf dieselbe Weise erhält man schließlich die Formeln für den Wellenimpuls und den Impulsstrom durch das Flächenelement mit der Normalen $\mathfrak{e}$:

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{|\mathfrak{S}|}{c^2}, \\ \mathfrak{J} &= \left(W - \frac{\mathfrak{a}^2}{R^2}\right)\mathfrak{e} - \left\{\mathfrak{E}(\mathfrak{E}\mathfrak{e}) + \mathfrak{B}(\mathfrak{B}\mathfrak{e}) - \frac{\mathfrak{a}(\mathfrak{a}\mathfrak{e})}{R^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

Für eine ebene Welle ist die *Flußgeschwindigkeit* von Energie und Impuls

$$v = \frac{|\overline{\mathfrak{S}}|}{\overline{W}} = \frac{|\overline{\mathfrak{J}_n}|}{\overline{J}} = \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{R^2}}}$$

(Querstrich bedeutet zeitliche Mittel), woraus sich die Formeln von de Broglie und Einstein in der Form

$$\lambda = \frac{h}{\frac{m_{00} v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}}, \qquad \nu = \frac{1}{h}\frac{m_{00} c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

ergeben, als Beziehungen zwischen Wellenlänge, Frequenz und Flußgeschwindigkeit.

3. Man läßt nun den Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}$ die Vektoren $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{M}$ entsprechen, dem Vektor $\mathfrak{a}$ den Vektor $\mathfrak{f}$, dem Skalar $\varphi \to f_0$ und der kosmischen Länge

$$R = \frac{h}{m_{00} c} \tag{4}$$

die Comptonsche Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{h}{m_0 c}. \tag{4'}$$

Außerdem muß man auch das zweite Gleichungspaar (1), ganz ähnlich wie das erste, durch die Potentialgrößen $\mathfrak{g}$, g_0 ergänzen, wobei dann die Formeln (1') entsprechend abzuändern sind. So erhält man folgendes

System von *Gleichungen für die Materiewellen in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes*:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathfrak{M} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} &= -\frac{\mathfrak{f}}{\lambda_0^2}, \\ \operatorname{div}\mathfrak{N} &= -\frac{f_0}{\lambda_0^2}, \\ \operatorname{rot}\mathfrak{N} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} &= -\frac{\mathfrak{g}}{\lambda_0^2}, \\ \operatorname{div}\mathfrak{M} &= \frac{g_0}{\lambda_0^2}; \end{aligned}\right\} \tag{I}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M} &= \operatorname{rot}\mathfrak{f} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t} + \operatorname{grad} g_0, \\ \mathfrak{N} &= \operatorname{rot}\mathfrak{g} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial t} - \operatorname{grad} f_0, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial f_0}{\partial t} &+ \operatorname{div}\mathfrak{f} = 0, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial g_0}{\partial t} &+ \operatorname{div}\mathfrak{g} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{I'}$$

Die Potentiale f_0, $\mathfrak{f}$, g_0, $\mathfrak{g}$ genügen den d'Alembertschen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_0 &= 0, \quad \left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right)\mathfrak{f} = 0, \\ \left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) g_0 &= 0, \quad \left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right)\mathfrak{g} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

Die Formeln für Dichte und Fluß erhalten ebenfalls Zusatzglieder:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= \frac{1}{2}\left\{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2 + \frac{1}{\lambda_0^2}\left(f_0^2 + \mathfrak{f}^2 + g_0^2 + \mathfrak{g}^2\right)\right\}, \\ \frac{\mathfrak{l}}{c} &= \mathfrak{N}\times\mathfrak{M} + \frac{1}{\lambda_0^2}\left\{\mathfrak{f}\times\mathfrak{g} + f_0\mathfrak{f} + g_0\mathfrak{g}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{III}$$

Schließlich wird man auch ohne weiteres imstande sein, die Größen analog dem Impuls und dem Impulsfluß in die Wellenmechanik einzuführen, und zwar durch die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{|\mathfrak{l}|}{c^2}, \\ \mathfrak{k} &= \left(l_0 - \frac{\mathfrak{f}^2 + \mathfrak{g}^2}{\lambda_0^2}\right)\mathfrak{e} - \left\{\mathfrak{N}(\mathfrak{N}\mathfrak{e}) + \mathfrak{M}(\mathfrak{M}\mathfrak{e}) - \frac{\mathfrak{f}(\mathfrak{f}\mathfrak{e}) + \mathfrak{g}(\mathfrak{g}\mathfrak{e})}{\lambda_0^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{III'}$$

4. Ist ein elektromagnetisches Feld vorhanden, so führt man in bekannter Art statt der Differentialquotienten die Operatoren

$$\left.\begin{aligned} u_x &= \frac{\partial}{\partial x} - \frac{2\pi e}{ch} i a_x, \\ &\dots, \\ u_t &= \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{2\pi e}{ch} i \varphi \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ein, für welche die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} u_x u_y - u_y u_x &= -\frac{2\pi e}{ch} i \mathfrak{H}_z, \\ &\dots, \\ u_x u_t - u_t u_x &= -\frac{2\pi e}{ch} i \mathfrak{E}_x \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

gelten. Aus unseren Gleichungen erhält man dann das *Gleichungssystem für Materiewellen im elektromagnetischen Felde*:

$$\left.\begin{aligned} u_y M_z - u_z M_y - u_t N_x &= -\frac{f_x}{\lambda_0^2}, \\ u_z M_x - u_x M_z - u_t N_y &= -\frac{f_y}{\lambda_0^2}, \\ u_x M_y - u_y M_x - u_t N_z &= -\frac{f_z}{\lambda_0^2}, \\ u_x N_x + u_y N_y + u_z N_z &= -\frac{f_0}{\lambda_0^2}, \\ u_y N_z - u_z N_y + u_t M_x &= -\frac{g_x}{\lambda_0^2}, \\ u_z N_x - u_x N_z + u_t M_y &= -\frac{g_y}{\lambda_0^2}, \\ u_x N_y - u_y N_x + u_t M_z &= -\frac{g_z}{\lambda_0^2}, \\ u_x M_x + u_y M_y + u_z M_z &= +\frac{g_0}{\lambda_0^2}, \end{aligned}\right\} \tag{IV}$$

$$\left.\begin{aligned} M_x &= u_y f_z - u_z f_y + u_t g_x + u_x g_0, \\ M_y &= u_z f_x - u_x f_z + u_t g_y + u_y g_0, \\ M_z &= u_x f_y - u_y f_x + u_t g_z + u_z g_0, \\ N_x &= u_y g_z - u_z g_y - u_t f_x - u_x f_0, \\ N_y &= u_z g_x - u_x g_z - u_t f_y - u_y f_0, \\ N_z &= u_x g_y - u_y g_x - u_t f_z - u_z f_0, \\ u_t f_0 + u_x f_x + u_y f_y + u_z f_z &= 0, \\ u_t g_0 + u_x g_x + u_y g_y + u_z g_z &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{IV'}$$

Die sonst rein formal eingeführten Größen uM_0, uN_0 sind hier durch Größen ersetzt, welche die physikalische Bedeutung der Lorentz-Potentiale haben. Die Masse wird durch die ursprünglichere Compton-Wellenlänge nach (4′) genau so eingeführt, wie in der Lichttheorie durch die kosmische Länge (4). Genau wie in der Lichttheorie ergeben sich für die Potentiale auch die d'Alembertschen Gleichungen, die hier für diese Potentiale (und nicht für die Feldgrößen selbst) aufgestellt werden:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(D-\frac{1}{\lambda_0^2}\right)f_0+\frac{2\pi e}{ch}\,i\,(\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{g}-\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{f})=0,\\
&\left(D-\frac{1}{\lambda_0^2}\right)g_0-\frac{2\pi e}{ch}\,i\,(\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{f}+\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{g})=0,\\
&\left(D-\frac{1}{\lambda_0^2}\right)\mathfrak{f}+\frac{2\pi e}{ch}\,i\,\{(\mathfrak{H}\times\mathfrak{f}-\mathfrak{E}\cdot f_0)+(\mathfrak{E}\times\mathfrak{g}+\mathfrak{H}\cdot g_0)\}=0,\\
&\left(D-\frac{1}{\lambda_0^2}\right)\mathfrak{g}+\frac{2\pi e}{ch}\,i\,\{(\mathfrak{H}\times\mathfrak{g}-\mathfrak{E}\cdot g_0)-(\mathfrak{E}\times\mathfrak{f}+\mathfrak{H}\cdot f_0)\}=0,
\end{aligned}\right\}\quad(V)$$

mit

$$D=u_x^2+u_y^2+u_z^2-u_t^2.$$

5. Diese d'Alembertschen Gleichungen können in bekannter Weise eine korpuskulare Deutung erhalten. Bezeichnet man die Amplituden mit oberen Indizes Null, so erhält man mit

$$\mathfrak{m}=i\varkappa\frac{\mathfrak{g}^0}{f_0^0}=-i\varkappa\frac{\mathfrak{f}^0}{g_0^0},$$

$$\mathfrak{n}=-i\varkappa\frac{\mathfrak{f}^0}{f_0^0}=-i\varkappa\frac{\mathfrak{g}^0}{g_0^0},$$

$$\varkappa=\frac{he}{4\pi m_0 c}$$

die bekannten Resultate: die Notwendigkeit, dem Elektron ein elektrisches Moment $\mathfrak{n}$ und ein magnetisches Moment $\mathfrak{m}$ zuzuschreiben, dessen Größe $|\mathfrak{m}|=\varkappa$ ein Bohrsches Magneton ist; ebenso die parallele und antiparallele Einstellung im Magnetfelde, wodurch der Anschluß an die Erfahrungstatsachen erreicht ist.

6. Wir schreiben noch unsere Gleichungen in der Diracschen Form. Setzt man:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= M_x + iM_y, \quad \psi_2 = M_z, \quad \psi_3 = N_y - iN_x, \quad \psi_4 = -iN_z, \\ f_1 &= g_x + ig_y, \qquad f_2 = g_z - if_0, \\ f_3 &= -f_y + if_x, \quad f_4 = -g_0 + if_z, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

so ergeben sich die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} (u_x - iu_y)\,\psi_1 + u_z\psi_2 + u_t\psi_4 &= -\frac{f_4}{\lambda_0^2}, \\ (u_x + iu_y)\,\psi_2 - u_z\psi_1 + u_t\psi_3 &= -\frac{f_3}{\lambda_0^2}, \\ (u_x - iu_y)\,\psi_3 + u_z\psi_4 + u_t\psi_2 &= -\frac{f_2}{\lambda_0^2}, \\ (u_x + iu_y)\,\psi_4 - u_z\psi_3 + u_t\psi_1 &= -\frac{f_1}{\lambda_0^2}, \end{aligned}\right\} \tag{VI}$$

wobei die Feldgrößen ψ aus den Potentialen f sich nach den Formeln

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \quad u_z f_3 - (u_x + iu_y) f_4 + u_t f_1, \\ \psi_2 &= -u_z f_4 - (u_x - iu_y) f_3 + u_t f_2, \\ \psi_3 &= \quad u_z f_1 - (u_x + iu_y) f_2 + u_t f_3, \\ \psi_4 &= -u_z f_2 - (u_x - iu_y) f_1 + u_t f_4 \end{aligned}\right\} \tag{VI'}$$

berechnen.

Die d'Alembertschen Gleichungen für Potentiale f kann man auf die folgende Form bringen: führt man die „Spin-Vektoren" ein:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{f}_1\,(-if_3,\ f_2,\ if_1), \qquad \mathfrak{f}_2\,(-if_1,\ -f_1,\ -if_2), \\ &\mathfrak{f}_3\,(f_4,\ if_4,\ -f_3), \qquad \mathfrak{f}_4\,(f_3,\ -if_3,\ f_4), \end{aligned}\right\} \tag{VII'}$$

so gilt:

$$\left.\begin{aligned} \left(D - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_1 + \frac{2\pi e}{ch}\, i\,\{(\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{f}_1) + (\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{f}_3)\} &= 0, \\ \left(D - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_2 + \frac{2\pi e}{ch}\, i\,\{(\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{f}_2) + (\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{f}_4)\} &= 0, \\ \left(D - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_3 - \frac{2\pi e}{ch}\,\{(\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{f}_3) - (\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{f}_1)\} &= 0, \\ \left(D - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_4 - \frac{2\pi e}{ch}\,\{(\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{f}_4) - (\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{f}_2)\} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{VII}$$

In den Klammern, welche mit $2\pi e/ch$ multipliziert sind, ist korpuskular gesprochen die Kreiselelektronwirkung enthalten.

Die Ausdrücke für Dichte und Fluß (die man übrigens direkt aus III erhalten kann) erhalten die Gestalt:

$$\left.\begin{aligned}
l_0 &= \psi_1\psi_1^* + \psi_2\psi_2^* + \psi_3\psi_3^* + \psi_4\psi_4^* + \frac{1}{\lambda_0^2}(f_1f_1^* + f_2f_2^* + f_3f_3^* + f_4f_4^*),\\
\frac{l_x}{c} &= \psi_2\psi_3^* + \psi_3\psi_2^* + \psi_1\psi_4^* + \psi_4\psi_1^* - \frac{1}{\lambda_0^2}(f_2f_3^* + f_3f_2^* + f_1f_4^* + f_4f_1^*),\\
\frac{l_y}{c} &= i(\psi_2\psi_3^* - \psi_3\psi_2^* + \psi_4\psi_1^* - \psi_1\psi_4^*) - \frac{i}{\lambda_0^2}(f_2f_3^* - f_3f_2^* + f_4f_1^* - f_1f_4^*),\\
\frac{l_z}{c} &= -\psi_3\psi_1^* - \psi_1\psi_3^* + \psi_2\psi_4^* + \psi_4\psi_2^* - \frac{1}{\lambda_0^2}(-f_3f_1^* - f_1f_3^* + f_2f_4^* + f_4f_2^*),
\end{aligned}\right\} \quad \text{(VIII)}$$

ähnlich wie in den Formeln (3) der Weyl-Eddingtonschen Elektrodynamik. (* bedeutet die konjugiert komplexen Größen.)

7. In Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes gelten für die Materiewelle die Gleichungen (I'), (I), (II), (III), (III'), die genau den elektrodynamischen Gleichungen der Weylschen Theorie (1), (1'), (2), (3), (3') entsprechen; der Parallelismus zwischen Licht und Materie wird dadurch fast vollkommen. Man kann jetzt die ebene Materiewelle genau so wie die ebene Lichtwelle behandeln†. Definiert man wieder die *Flußgeschwindigkeit* durch

$$v = \frac{|\bar{\mathfrak{l}}|}{\bar{l}_0},$$

so ergibt sich

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}},$$

woraus die korpuskulare Natur der Materiewellen genau wie diejenige der Lichtwellen folgt. Aber auch die Größen, die dem Feldimpuls und dem Impulsfluß entsprechen, lassen sich ohne weiteres nach (III') einführen und berechnen; man erhält

$$v = \frac{|\bar{\mathfrak{k}}_n|}{\bar{k}},$$

wobei v den obigen Wert hat.

8. Bei der Aufstellung der Feldgleichungen der Elektrodynamik in der Weylschen Theorie hat die Absicht, durch das kosmologische Glied die korpuskulare Natur des Lichtes zu deuten, nicht vorgelegen. In diesen

† Ann. d. Phys. (5) **2**, 491, 647, 1929.

Gleichungen steht nur eine Länge R von kosmischer Größe. Das korpuskulare Moment ergibt sich hier unverhofft durch die Betrachtung des Flusses und dessen Geschwindigkeit: die Beziehungen, welche zwischen dieser Geschwindigkeit einerseits und der Wellenlänge und der Frequenz der Welle andererseits sich ergeben, lassen diese Geschwindigkeit als Geschwindigkeit gewisser Korpuskeln erscheinen, deren Masse sich aus der Länge R nach (4) ergibt. Im Falle der Materie ist die Reihenfolge der Betrachtungen tatsächlich eine umgekehrte gewesen; und doch wird man auch hier vermuten, daß die durch (4′) gegebene Compton-Länge λ_0 die ursprünglichere Größe als die Ruhmasse des Elektrons ist; sie wird sich vielleicht einmal als eine im Kleinen ebenso fundamentale Länge herausstellen, wie man heute den Weltradius R als fundamentale Länge im Großen vermuten kann (trotz ihrem wohl auf sehr lange Zeit hinaus rein spekulativen Charakter).

Es ist noch zu beachten, daß das elektromagnetische Feld in die Wellengleichungen der Materie durch die Betrachtungen eingeführt wird, die mit dem Prinzip der Eichinvarianz (Weyl) in enger Beziehung stehen. Nun erscheint ähnlich das Gravitationsfeld in den Wellengleichungen des Lichtes auf Grund des Prinzips der Koordinateninvarianz. Ja man kann z. B. den Durchgang der elektromagnetischen Wellen durch ein kugelsymmetrisches Gravitationsfeld (Einsteinsche Strahlenablenkung) ganz ähnlich behandeln, wie die Ausbreitung der Materiewellen im kugelsymmetrischen elektrischen Felde (Durchgang der α-Strahlen durch das Feld eines Atomkernes)*. Dies scheint darauf zu deuten, daß das elektromagnetische Wellenfeld zum Gravitationsfeld in einer analogen Beziehung steht, wie die Materiewellen zum elektromagnetischen Felde.

9. In der oben angegebenen Form sind die Gleichungen I bis VIII noch unvollständig, was besonders daraus hervorgeht, daß das umgekehrte Einsetzen der Gleichungen (IV′) in (IV) nicht die Gleichungen von der Form (V) liefert, sondern Bedingungen, die im allgemeinen nicht befriedigt werden können. Man muß deshalb, wie es auch bei der üblichen Form der quasi-elektromagnetischen Gleichungen geschieht, noch zwei skalare Größen M_0, N_0 einführen, aber in anderer Weise, als es gewöhnlich durchgeführt wird. Der eingentliche Grund der Notwendigkeit der Einführung dieser Skalare ist aus unserer Form deutlich ersichtlich: es ist der Umstand, daß die Feldgleichungen (I) von genau demselben Bau werden müssen, wie die Beziehungen (I′) zwischen den Potentialen und den Feldgrößen;

* Phys. ZS. **30**, 480, 1929; ZS. f. Phys. **56**, 830, 1929.

und ebenso wie zu den Potentialvektoren $\mathfrak{f}$, $\mathfrak{g}$ Skalare f_0, g_0 hinzutreten, so muß man auch zu den Feldvektoren $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{M}$ die entsprechenden Skalare N_0, M_0 einführen. Das bedingt aber eine Umstellung dieser Größen gegenüber ihrer gewöhnlichen Lage in den Gleichungen und erklärt ihren eigentlichen Ursprung. *Die Gleichungen der Materiewelle ohne Berücksichtigung des elektromagnetischen Feldes* sind somit von folgendem Bau:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathfrak{M} - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{N}}{\partial t} - \operatorname{grad} N_0 &= -\frac{\mathfrak{f}}{\lambda_0^2}, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial N_0}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{N} &= -\frac{f_0}{\lambda_0^2}, \\ \operatorname{rot}\mathfrak{N} + \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{M}}{\partial t} + \operatorname{grad} M_0 &= -\frac{\mathfrak{g}}{\lambda_0^2}, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial M_0}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{M} &= \frac{g_0}{\lambda_0^2}; \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{I}_1)$$

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathfrak{g} - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial t} - \operatorname{grad} f_0 &= \mathfrak{N}, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial f_0}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{f} &= N_0, \\ \operatorname{rot}\mathfrak{f} + \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{g}}{\partial t} + \operatorname{grad} g_0 &= \mathfrak{M}, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial g_0}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{g} &= -M_0. \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{I}_1')$$

Die Feldgleichungen (I_1) sind von genau dem gleichen Bau wie die Gleichungen (I_1'), welche die Feldgrößen durch Potentiale ausdrücken: man muß nur $f_0 \to N_0$, $\mathfrak{f} \to \mathfrak{N}$, $g_0 \to M_0$, $\mathfrak{g} \to \mathfrak{M}$ ersetzen und den Faktor $-1/\lambda_0^2$ rechts hinzufügen. Man kann nun sowohl (I_1') in (I_1) einsetzen, als auch umgekehrt (I_1) in (I_1'); die erste Operation liefert die obigen Gleichungen (II) für f_0, $\mathfrak{f}$, g_0, $\mathfrak{g}$; die zweite Operation genau dieselben d'Alembertschen Gleichungen für N_0, $\mathfrak{N}$, M_0, $\mathfrak{M}$:

$$\left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) = 0. \quad (\mathrm{II})$$

Für Fluß und Dichte ergeben sich jetzt symmetrischere Formeln:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= \frac{1}{2}\left[\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2 + M_0^2 + N_0^2 + \frac{1}{\lambda_0^2}(\mathfrak{g}^2 + \mathfrak{f}^2 + g_0^2 + f_0^2)\right], \\ \frac{\mathfrak{l}}{c} &= \mathfrak{N}\times\mathfrak{M} + M_0\mathfrak{M} + N_0\mathfrak{N} + \frac{1}{\lambda_0^2}(\mathfrak{f}\times\mathfrak{g} + g_0\mathfrak{g} + f_0\mathfrak{f}). \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{III}_1)$$

10. Der Übergang zu den *Materiegleichungen im elektromagnetischen Feld* liefert jetzt:

$$\left.\begin{aligned}
u_y M_x - u_x M_y - u_t N_x - u_x N_0 &= -\frac{f_x}{\lambda_0^2},\\
u_z M_x - u_x M_z - u_t N_y - u_y N_0 &= -\frac{f_y}{\lambda_0^2},\\
u_x M_y - u_y M_x - u_t N_z - u_z N_0 &= -\frac{f_z}{\lambda_0^2},\\
u_t N_0 + u_x N_x + u_y N_y + u_z N_z &= -\frac{f_0}{\lambda_0^2},\\
u_y N_z - u_z N_y + u_t M_x + u_x M_0 &= -\frac{g_x}{\lambda_0^2},\\
u_z N_x - u_x N_z + u_t M_y + u_y M_0 &= -\frac{g_y}{\lambda_0^2},\\
u_x N_y - u_y N_x + u_t M_z + u_z M_0 &= -\frac{g_z}{\lambda_0^2},\\
u_t M_0 + u_x M_x + u_y M_y + u_z M_z &= +\frac{g_0}{\lambda_0^2};
\end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{IV}_1)$$

$$\left.\begin{aligned}
u_y g_z - u_z g_y - u_t f_x - u_x f_0 &= N_x,\\
u_z g_x - u_x g_z - u_t f_y - u_y f_0 &= N_y,\\
u_x g_y - u_y g_x - u_t f_z - u_z f_0 &= N_z,\\
u_t f_0 + u_x f_x + u_y f_y + u_z f_z &= N_0,\\
u_y f_z - u_z f_y + u_t g_x + u_x g_0 &= M_x,\\
u_z f_x - u_x f_z + u_t g_y + u_y g_0 &= M_y,\\
u_x f_y - u_y f_x + u_t g_z + u_z g_0 &= M_z,\\
u_t g_0 + u_x g_x + u_y g_y + u_z g_z &= -M_0.
\end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{IV}'_1)$$

Man ersieht daraus, daß die Feldgleichungen (IV_1) von genau demselben Bau sind, wie die Gleichungen (IV'_1), welche die Feldkomponenten durch die Potentiale ausdrücken. Durch Einsetzen von (IV'_1) in (IV_1) erhält man die obigen Gleichungen (V) für die Potentiale f_0, $\mathfrak{f}$, g_0, $\mathfrak{g}$; umgekehrt liefert das Einsetzen von (IV_1) in (IV'_1) dieselben d'Alembertschen Gleichungen für die Feldgrößen N_0, $\mathfrak{N}$, M_0, $\mathfrak{M}$: man muß nur $f_0 \to N_0$, $\mathfrak{f} \to \mathfrak{N}$, $g_0 \to M_0$, $\mathfrak{g} \to \mathfrak{M}$ ersetzen.

11. *In der Diracschen Form* gewinnen die abgeänderten Gleichungen eine besonders symmetrische Gestalt. Setzt man nun ganz parallel

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= M_x + i M_y, & f_1 &= g_x + i g_y,\\
\psi_2 &= M_z - i N_0, & f_2 &= g_z - i f_0,\\
\psi_3 &= -i N_x + N_y, & f_3 &= -i f_x + f_y,\\
\psi_4 &= -i N_z + M_0; & f_4 &= -i f_z + g_0,
\end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{VI}''_1)$$

so gilt:

$$\left.\begin{aligned}
(u_x - i u_y)\,\psi_1 + u_z\,\psi_2 + u_t\,\psi_4 &= +\frac{f_4}{\lambda_0^2},\\
(u_x + i u_y)\,\psi_2 - u_z\,\psi_1 + u_t\,\psi_3 &= +\frac{f_3}{\lambda_0^2},\\
(u_x - i u_y)\,\psi_3 + u_z\,\psi_4 + u_t\,\psi_2 &= -\frac{f_2}{\lambda_0^2},\\
(u_x + i u_y)\,\psi_4 - u_z\,\psi_3 + u_t\,\psi_1 &= -\frac{f_1}{\lambda_0^2};
\end{aligned}\right\} \qquad (\mathrm{VI}_1)$$

$$\left.\begin{aligned}
(u_x - i u_y)\,f_1 + u_z\,f_2 + u_t\,f_4 &= -\psi_4,\\
(u_x + i u_y)\,f_2 - u_z\,f_1 + u_t\,f_3 &= -\psi_3,\\
(u_x - i u_y)\,f_3 + u_z\,f_4 + u_t\,f_2 &= \psi_2,\\
(u_x + i u_y)\,f_4 - u_z\,f_3 + u_t\,f_1 &= \psi_1.
\end{aligned}\right\} \qquad (\mathrm{VI}_1')$$

Man sieht, daß abgesehen von dem Faktor $-1/\lambda_0^2$, die Feldgleichungen (VI_1) aus den Beziehungen zwischen Feldgrößen und Potentialen (VI_1') dadurch entstehen, daß man $f_1 \to \psi_1$, $f_2 \to \psi_2$, $f_3 \to \psi_3$, $f_4 \to \psi_4$ ersetzt. Die Spinvektoren wird man jetzt besser so definieren:

$$\mathfrak{f}_1: -i\begin{Bmatrix} f_2 \\ \psi_2 \end{Bmatrix}, \quad \begin{Bmatrix} f_2 \\ \psi_2 \end{Bmatrix}, \quad i\begin{Bmatrix} f_1 \\ \psi_1 \end{Bmatrix}, \qquad \mathfrak{f}_2: -i\begin{Bmatrix} f_1 \\ \psi_1 \end{Bmatrix}, \quad -\begin{Bmatrix} f_1 \\ \psi_1 \end{Bmatrix}, \quad -i\begin{Bmatrix} f_2 \\ \psi_2 \end{Bmatrix},$$

$$\mathfrak{f}_3: \quad -\begin{Bmatrix} f_4 \\ \psi_4 \end{Bmatrix}, \quad -i\begin{Bmatrix} f_4 \\ \psi_4 \end{Bmatrix}, \quad \begin{Bmatrix} f_3 \\ \psi_3 \end{Bmatrix}, \qquad \mathfrak{f}_4: \quad -\begin{Bmatrix} f_3 \\ \psi_3 \end{Bmatrix}, \quad i\begin{Bmatrix} f_3 \\ \psi_3 \end{Bmatrix}, \quad -\begin{Bmatrix} f_4 \\ \psi_4 \end{Bmatrix}.$$

Dann gelten genau die obigen d'Alembertschen Gleichungen (VII) nicht nur für Potentiale f_1, f_2, f_3, f_4, sondern auch für die Feldgrößen ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, wie man durch Substitution (VI_1) $\rightleftarrows$ (VI_1') einsieht. In den Ausdrücken VIII für die Flußkomponenten werden jetzt auch die mit $1/\lambda_0^2$ multiplizierten Klammern überall das Vorzeichen + haben, wodurch der Bau der Ausdrücke völlig symmetrisch wird.

Zürich, 14. Juni 1930.

Zwei Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Kausalität in der Quantenmechanik II“ *.

Von G. W. Kellner in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 27. Juni 1930.)

Zwei Einwände gegen die Behandlung des Heisenbergschen Gammastrahlmikroskops, die in der zitierten Arbeit gegeben wurde, werden entkräftet.

1. Auf S. 831 ff. meiner zitierten Arbeit hatte ich gezeigt, daß man auf eine durchaus analoge Weise die Ortsmessung eines Elektrons durchführen kann, wie nach Schrödinger der Comptoneffekt vor sich geht. Nach Schrödinger (a. a. O.) werden zwei ebene monochromatische Elektronenwellen, eine einlaufende und eine auslaufende, überlagert. Bildet man das Absolutwertquadrat der Wellenfunktion, welches die Dichte der Elektrizität darstellt, so entsteht infolge dieser Überlagerung, die ebenso wie die Einzelwellen eine Lösung der Schrödingergleichung darstellt, eine elektrische „Dichtewelle“, die aus einer Schar von parallelen, äquidistanten Netzebenen besteht. Spiegelt man an diesem Netzebenensystem eine ebene monochromatische Lichtwelle nach der Braggschen Beziehung der Kristallreflexion, so zeigt sich, daß eben durch die Benutzung dieser Beziehung zwischen den Frequenzen und Wellennormalen der vorhandenen vier Wellen (ein- und auslaufende Elektronenwelle, ein- und auslaufende Lichtwelle) die bekannten Beziehungen des Comptoneffekts automatisch erfüllt sind.

Überlagert man aber der einfallenden ebenen monochromatischen Elektronenwelle eine Elektronenkugelwelle, die von einem Punkte, eben dem „Orte“ des Elektrons auszugehen scheint, so ergibt die Bildung des Absolutwertquadrats dieser zusammengesetzten Wellenfunktion, die natürlich ebenso eine richtige Lösung der Schrödingergleichung darstellt, ein System konfokaler, in der Achse äquidistanter Rotationsparaboloide. Eine hierauf in Achsenrichtung einfallende ebene monochromatische Lichtwelle von gleicher Wellenlänge wird nach der in erweitertem Sinne zu verstehenden Braggschen Beziehung so gespiegelt, als ob sie von dem gleichen Punkte herkäme, den wir oben den Ort des Elektrons genannt haben; aus der einfallenden ebenen Lichtwelle wird eine auslaufende Lichtkugelwelle.

Gegen diese Behandlung der Ortsmessung und gegen die ganze Vorstellung von einer solchen Möglichkeit der Ortsmessung, die auf Heisenberg

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **59**, 820, 1930.

zurückgeht und von ihm mit dem Namen Gammastrahlmikroskop belegt wurde, ist von sehr autoritativer Seite das Folgende eingewendet worden:

Die Überlagerung einer auslaufenden Elektronenkugelwelle sei nicht erlaubt. Wenn man nämlich nachträglich zusehe, wohin das bei diesem Prozeß gestreute Lichtquant gelangt sei, so werde dadurch eindeutig seine Richtung festgelegt, indem man zwei Punkte seiner (geradlinigen) Bahn feststellt. Daher könne das auslaufende Elektron nicht durch eine auslaufende Kugelwelle beschrieben werden, sondern müsse durch eine ebene Welle charakterisiert werden, deren Ausbreitungsvektor gleichfalls eine bestimmte Richtung aufweise. Das ganze Experiment könne also lediglich einen Comptoneffekt, nicht aber eine Ortsmessung darstellen. Genau der gleiche Einwand stelle sich heraus, wenn man das auslaufende Elektron auffange; das geschehe nämlich gleichfalls an einem bestimmten Punkte, so daß man wiederum zwei Punkte seiner gleichfalls geradlinigen Bahn festgelegt habe.

Gegen diesen Einwand können mehrere Gründe geltend gemacht werden. Zunächst ist die zu überlagernde Elektronenkugelwelle jedenfalls eine legitime Lösung der Schrödingerschen Gleichung und die Theorie enthält kein Prinzip, das gestatten würde, eine bestimmte Lösung der Gleichung zu verwerfen. Selbstverständlich kann auch das Pauliverbot hierzu nicht herangezogen werden, da es sich nicht um ein Mehrkörperproblem handelt. Zweitens könnte man sich ein Experiment ausdenken, das festzustellen gestattet, wie groß der Gesamtimpuls jeder einzelnen der auslaufenden Wellen (der Elektronenwelle und der Lichtwelle) ist. Ergibt dies Experiment einen von Null verschiedenen Wert des Gesamtimpulses, so ist keine Kugelwelle entstanden; ergibt sich aber der Wert Null, so ist eine Kugelwelle entstanden, und kein späteres Experiment vermag daran zu rütteln. Die Messung des Gesamtimpulses wird aber durch die gleichzeitige Messung des Elektronenortes keinesfalls unmöglich gemacht, wie man vielleicht glauben könnte; die Wellenvorstellung, die ja alle Ungenauigkeitsrelationen schon in sich enthält, zeigt ohne weiteres, daß die gleichzeitige Messung von Ort und Gesamtimpuls ausführbar ist. Schließlich ist aber der obige Einwand aus einem sehr trivialen Grunde unzulässig. Habe ich nämlich durch irgendeine Anordnung den Ort des Elektrons gemessen, so verbieten die Ungenauigkeitsrelationen die gleichzeitige Bestimmung seines Impulses in irgendeiner Richtung. Eine nachträgliche Messung, wohin das gestreute Lichtquant oder das gestreute Elektron nach dem Prozeß der Ortsmessung gelangt ist — und eine solche Messung ist natürlich stets möglich —, sagt also niemals etwas darüber aus, welchen Impuls das Lichtquant oder das

Elektron unmittelbar nach seiner Ortsbestimmung hatte! Dies wurde schon in meiner zitierten Arbeit a. a. O. S. 834 ausdrücklich gesagt: „Wo es dann später aufgefangen wird, ist nicht mehr eine das Comptonphänomen betreffende Frage, sondern wird durch die Beziehungen zwischen dieser Kugelwelle und dem Auffangeschirm (oder einem beliebigen anderen Meßinstrument) geregelt.... Es muß beachtet werden, daß zwischen der Ortsmessung durch das γ-Mikroskop *analog* dem Comptoneffekt und dem Auffangen auf einem Schirm keinerlei logische Verbindung besteht, sondern das eine ist vom anderen ganz unabhängig."

2. Ein weiterer Einwand bezieht sich auf die Frage, woher denn die bei der Ortsmessung zu überlagernde Elektronenkugelwelle komme. Die gleiche Frage konnte naturgemäß auch bei der Schrödingerschen Behandlung des Comptoneffekts gestellt werden. Schrödinger hat diese Frage auf S. 264 seiner Arbeit behandelt, und ich zitiere auch hiervon einige Sätze wörtlich: „Wir verfahren ganz genau so bei den analogen Überlegungen in der Optik, sogar dann, wenn wir dieselben viel genauer an Hand einer detaillierteren Theorie studieren. Auch da untersuchen wir im allgemeinen nicht das erstmalige Auftreten z. B. einer reflektierten und einer gebrochenen Welle am Wellenkopf der Primärwelle, sondern wir machen einen *Ansatz* nicht bloß für die einfallende, sondern ebenso für *alle* anderen Wellen, deren Auftreten sich voraussehen läßt, und versuchen durch diesen Ansatz einen stationären Zustand darzustellen, welcher allen zu stellenden Anforderungen genügt."

Weiter habe aber auch ich in meiner Arbeit nichts getan! Die „zu stellende Anforderung" war bei mir die Randbedingung einer auslaufenden Kugelwelle; infolgedessen konnte nur diese als auslaufende Welle in Ansatz gebracht werden. Die Frage wäre nur noch, ob die Anforderung einer auslaufenden Kugelwelle überhaupt gestellt werden dürfe. Es wird eingewendet, daß für ihr Entstehen jeder zureichende Grund fehle. Das Schrödingersche Verfahren sei darum berechtigt, weil vor ihm Gordon* gezeigt habe, daß bei Einwirkung einer ebenen Lichtwelle auf eine ebene Elektronenwelle wiederum auslaufende ebene Wellen entstehen *könnten*. Der Einwurf ist zweifellos unberechtigt, denn auch Gordon hat nicht gezeigt, daß unter Voraussetzung bestimmter Frequenzen und Ausbreitungsvektoren der einlaufenden auch auslaufende ebene Wellen entstehen *müssen*, sondern die auslaufende ebene Elektronenwelle wird von ihm in Gleichung (29) a. a. O. ausdrücklich als Lösung seiner Wellengleichung aus-

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926

gewählt. Wenn aber eine ebene Elektronenwelle von ganz bestimmter Frequenz und Richtung der Wellennormale entsteht, wie sie bei Schrödinger angesetzt wurde, so fehlt auch hierfür scheinbar jeder zureichende Grund, und dies erst recht dann, wenn schon der Gesamtimpuls des Sxtems der *einlaufenden* Wellen Null war, wie es in dem von mir behandelten Beispiel der Ortsmessung der Fall gewesen ist. Meine Behandlung des Gammamikroskops unterscheidet sich also bezüglich der Anwendung des Satzes vom zureichenden Grunde in nichts von der Schrödingerschen Behandlung des Comptoneffekts.

Aber das Fehlen eines zureichenden Grundes ist wirklich nur scheinbar! Wie ich schon auf S. 882 meiner Arbeit, Fußnote **, hervorgehoben habe, und wie ich demnächst noch ausführlicher zeigen werde, ist *der verlangte Endzustand*, bei Schrödinger und Gordon der Endzustand der auslaufenden ebenen Welle, bei mir der Endzustand der auslaufenden Kugelwelle, ein völlig zureichender Grund für das Auftreten der geschilderten Prozesse. Man muß sich stets gegenwärtig halten — und das ist kein Zufall —, daß die quantenmechanischen Gleichungen in der Form eines Wirkungsprinzips geschrieben werden können, in dem Anfangs- und Endzustand gleichberechtigt auftreten.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Universität, 27. Juni 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. I. Bandenanalyse.

Von **K. Hedfeld** und **R. Mecke** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1930.)

Es wird das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens im Bereich λ 9000 bis 7000 mit großer Dispersion (2,6 Å/mm) photographiert. Drei Absorptionsbanden bei $\lambda\lambda$ 7887, 7956 und 8622 können festgestellt werden. Sie werden ausgemessen und durch Aufstellung von Kombinationsbeziehungen analysiert. Die Gestalt des Moleküls ergibt sich auf Grund dieser Analyse als linear, das Trägheitsmoment im Grundzustand ist $23{,}509 \cdot 10^{-40}$, die Kernabstände C—H $1{,}08 \cdot 10^{-8}$ cm (übernommen aus der Methananalyse) und $C \equiv C$ $1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm. Gegenüber dem Diamantgitter ($1{,}54 \cdot 10^{-8}$) und dem C_2-Molekül im Swanspektrum ($1{,}31 \cdot 10^{-8}$) ist also eine Verfestigung eingetreten. Die Banden weisen einen Intensitätswechsel von 1 : 3 auf, woraus auf einen Kernspin von $^1/_2$ für H und 0 für C zu schließen ist, genaue Intensitätsmessungen folgen in der zweiten Arbeit, die dritte bringt die Bestimmung der Eigenfrequenzen.

In der Weiterverfolgung des Arbeitsprogramms, die Ausläufer der Rotationsschwingungsspektren mehratomiger Moleküle photographisch mit größter Dispersion zu untersuchen und so Aussagen über Gestalt und Schwingungsform einfacher Gasmoleküle zu machen, wird hier in drei Arbeiten* das Acetylenspektrum untersucht. Diese Arbeit bringt in erster Linie die Bandenanalyse, aus der sich die Trägheitsmomente ergeben, die folgende wird dann exakte Intensitätsmessungen enthalten und schließlich bringt die dritte Arbeit die Berechnung der Eigenfrequenzen symmetrischer Moleküle und die Einordnung des ganzen Absorptionsspektrums des Acetylens mit Hilfe der fünf Eigenfrequenzen.

Über die Möglichkeit, Rotationsschwingungsspektren photographisch zu untersuchen, ist schon wiederholt berichtet worden**, so daß hier auf jene Arbeiten verwiesen werden kann. Im Ultraroten oberhalb 2,5 μ ist das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens schon früher von Burmeister***, Coblentz**** und zuletzt von Levin und Meyer† mit Hilfe thermischer Methoden untersucht worden.

---

* Über die Ergebnisse wurde bereits auf der Bunsentagung in Heidelberg, 30. und 31. Mai 1930, berichtet.

** R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1929; Trans. Faraday Soc. **25**, 936, 1929; R. Badger und R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333, 1929 und andere.

*** W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589, 1913.

**** W. W. Coblentz, Publ. Carnegie Inst. of Washington **35**, 1905.

† A. Levin und Ch. F. Meyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928.

Unterhalb von 2,5 μ fand nur Dreisch* bei 1,54 μ eine Absorptionsbande, die sich als erste Oberbande der 3 μ-Bande deuten ließ. Da auf Grund unserer Resultate aber gerade in dieser Gegend zahlreiche, wenn auch schwache Banden zu erwarten waren, so wurde auf unsere Veranlassung hin dieser Spektralbereich von 2,5 bis 0,9 μ nochmals mit großer Schichtdicke (2 m), wenn auch kleiner Dispersion (Quarzprisma) von Frl. Stansfeld untersucht. Über diese Versuche, die zur Auffindung aller von uns dort vermuteten Banden führte, wird noch berichtet werden. Während die Untersuchungen von Coblentz, Burmeister, Dreisch und Stansfeld nur das Ziel verfolgten, die Lage der Banden festzulegen, untersuchten Levin und Meyer das Absorptionsspektrum mit der größeren Dispersion eines Gitters unter Beibehaltung der thermischen Meßapparatur und es gelang ihnen, drei Banden bei 13,7, 7,5 und 3,0 μ ganz bzw. teilweise aufzulösen. Die Erfahrungen, die wir aber bei der photographischen Untersuchung der Gase NH_3 und H_2O gemacht hatten, legten den Verdacht sehr nahe, daß die Feinstruktur der Banden eine wesentlich kompliziertere war, als die Messungen von Levin und Meyer es erkennen ließen. Erfreulicherweise wurden wir aber in diesem Falle angenehm enttäuscht, indem sich die Struktur der Banden tatsächlich als äußerst einfach herausstellte, eine Einfachheit, die sich nur durch eine stabförmige Gestalt erklären läßt, so daß das *vier*atomige Molekül spektroskopisch die Eigenschaften eines *zwei*atomigen angenommen hat. Infolgedessen boten uns die Untersuchungen von Levin und Meyer eine wertvolle Ergänzung in der Analyse, besonders in der Aufstellung und Nachprüfung der Kombinationsbeziehungen, die hier zum ersten Male bei einem mehratomigen Molekül aufgestellt werden konnten. Wie schon einmal betont wurde**, genügte auch hier die Photographie und genaue Untersuchungen einer einzigen Oberbande im Gebiet unterhalb von 1 μ, um den Schlüssel zu liefern zur Analyse des gesamten Absorptionsspektrums des Acetylens.

Experimentelles. Über die Versuchsanordnung braucht nicht viel gesagt zu werden. Um festzustellen, welche Gitter, d. h. welche Dispersionen für derartige Untersuchungen noch ausreichend sind, machten wir zunächst Versuche, die Absorptionsbanden mit einem 1 m-Konkavgitter zu erhalten, hatten aber — bis auf geringfügige Andeutungen — keinen Erfolg, weil bei der geringen Breite der Absorptionslinien die Dispersion des 1 m-Gitters (17 Å/mm) kaum ausreichte, die Linien ohne Überstrahlung durch das Kontinuum zu erhalten. Bedeutend besser wurden die Aufnahmen mit

* Th. Dreisch, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 102, 1924.
** R. M. Badger und R. Mecke, l. c.

Hilfe eines 3 m-Konkavgitters (5,6 Å/mm), und die besten Aufnahmen, die unseren Messungen auch zugrunde liegen, lieferte uns das sehr lichtstarke 6,4 m-Gitter des Instituts (2,6 Å/mm), mit dem seinerzeit auch die Sauerstoff-, Ammoniak- und Wasserdampfuntersuchungen ausgeführt wurden. Es bestätigt sich also die schon damals gemachte Feststellung*, daß bei der schwachen zu erwartenden Absorption die Dispersion des Spektralapparats so zu wählen ist, daß Auflösungsvermögen und Spaltbreite von der Größenordnung der Linienbreite ist.

Als kontinuierliche Lichtquelle diente wieder eine Wolframpunktlampe mit 7,5 Amp. Strombelastung. Die Platten wurden nach gegebenen Vorschriften mit Neocyanin sensibilisiert und mit Ammoniak übersensibilisiert. Für die Intensitätsuntersuchungen kamen wegen ihrer größeren Gleichmäßigkeit die käuflichen Ultrarotplatten von Kodak zur Verwendung, auch hier wurde vorher mit NH_3 übersensibilisiert. Als Absorptionsgefäß dienten uns drei Rohre von je 2 m Länge und etwa 4 cm Durchmesser, die — durch Glasplatten verschlossen — in N-Form aufgestellt wurden. Das Licht — durch eine Linse zunächst parallel gemacht — wurde dann mit Hilfe zweier Oberflächenspiegel durch diese drei Rohre geleitet. Zur Abbildung der Wolframanode auf den Spektrographenspalt diente ein Teleobjektiv. Die zweite Ordnung des Gitterspektrums wurde wie üblich durch ein Rotfilter ausgeblendet. Diese umständliche Anordnung, die aber wegen der schwachen Absorption erforderlich war**, bedingte einen etwas reichlich großen Intensitätsverlust (Reflexions- und Streuverluste durch zwei Linsensysteme, zwei Spiegel, sechs Verschlußplatten und ein Rotfilter), so daß die Expositionszeiten, die normalerweise in dieser Gegend — λ 8600 bis 7500 Å — etwa $^1/_2$ Stunde betragen, auf etwa 5 bis 8 Stunden ausgedehnt werden mußten. Das Acetylen wurde aus käuflichem Calciumcarbid gewonnen, eine wesentliche Reinigung war nicht erforderlich, da die Verunreinigungen (besonders Wasserdampf) nicht stören bzw. sich spektroskopisch leicht nachweisen lassen.

Wir erhielten drei Absorptionsbanden bei $\lambda\lambda$ 7887, 7956 und 8620, von denen die erste bei weitem die intensivste war. Sie ließ sich leicht bis auf 0,01 Å ausmessen und bildet die Grundlage der folgenden Untersuchungen. Die Linie der anderen beiden Banden war oft nur andeutungsweise zu erkennen, so daß wir darauf verzichten, eine größere Genauigkeit als 0,1 Å anzugeben. Sollte sich ihre genauere Analyse später als wichtig heraus-

* R. M. Badger und R. Mecke, ZS. f. Phys. **60**, 59, 1930.

** Von einer Vergrößerung der Schichtdicke durch Druckerhöhung wurde aus verschiedenen Gründen Abstand genommen.

stellen, so müßten hier die Versuche mit noch größerer Schichtdicke wiederholt werden. Vorläufig haben wir davon abgesehen. Die Tabellen 1 und 2 bringen die Messungen, die nach bekannten Methoden gegen Eisenlinien in der zweiten Ordnung des Gitters ausgeführt worden sind. Fig. 1 zeigt die Bande λ 7887, Fig. 2 eine Registrierkurve derselben, auf die noch zurückzukommen ist. Einer Erklärung der Bandenstruktur bedarf es hier wohl nicht. Bemerkenswert ist die Einfachheit der P- und R-Zweige, die innerhalb des praktisch erreichbaren Auflösungsvermögens von 0,1 Å keine Feinstruktur der Linien erkennen lassen; besonders bemerkenswert ist aber der deutlich wahrnehmbare Intensitätswechsel, der zwar schon in den Untersuchungen von Levin und Meyer einwandfrei feststellbar ist, der sich hier aber messend verfolgen ließ und das genaue Intensitätsverhältnis von 1 : 3 ergeben hat (siehe folgende Arbeit). Die Intensitätsangeben in Tabelle 1 sind auch der folgenden Arbeit entnommen, wobei für die stärkste Linie 100 gesetzt worden ist.

Bandenanalyse. Die einfache Struktur der Banden verweist nun eindeutig die vier Atome des Moleküls auf eine Gerade, so daß wir den Rotationscharakter eines zweiatomigen Moleküls bekommen. Die Tatsache,

Tabelle 1.

J	R-Zweig			P-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
0	7885,60	15	12677,85	—	—	—
1	7884,18	30	12680,14	7888,43	14	12673,31
2	7882,85	18	12682,28	7889,99	17	12670,79
3	7881,46	61	12684,52	7891,46	45	12668,44
4	7880,18	24	12686,56	7893,03	21	12665,92
5	7878,91	91	12688,63	7894,63	75	12663,36
6	7877,63	37	12690,69	7896,28	31	12660,71
7	7876,43	88	12692,62	7897,93	95	12658,07
8	7875,26	33	12694,50	7899,60	31	12655,39
9	7874,16	100	12696,28	7901,34	100	12652,61
10	7873,01	31	12698,13	7903,14	39	12649,72
11	7871,94	91	12699,86	7904,40	97	12646,90
12	7870,92	30	12701,66	7906,70	35	12644,02
13	7869,85	73	12703,23	7908,54	90	12641,09
14	7868,86	28	12704,84	7910,44	28	12638,05
15	7867,90	67	12706,38	7912,35	82	12635,00
16	7866,94	20	12707,93	7914,30	20	12631,88
17	7866,06	33	12709,35	7916,26	50	12628,75
18	7865,22	10	12710,71	7918,30	17	12625,50
19	7864,43	29	12711,98	7920,30	40	12622,31
20	7863,56	13	12713,39	7922,53	15	12618,76
21	7862,75	22	12714,71	7924,51	28	12615,61
22	7861,31	8	12717,03	7926,70	—	12612,12
23	7859,62	20	12719,77	7928,76	17	12608,84

Fig. 1.

Fig. 2.

Tabelle 2.

J	λ 8622				J	λ 7956			
	R-Zweig		*P*-Zweig			*R*-Zweig		*P*-Zweig	
	λ		λ			λ		λ	
3	8617,1	11601	8627,2	11587	1	7953,7	12569	7958,5	12562
4	8614,8	11603	8629,3	11584	2	—	—	—	–
5	8611,8	11607	8631,3	11581	3	7951,9	12572	7961,5	12557
6	8610,1	11609	8633,4	11578	4	7950,1	12575	7963,2	12554
7	8608,4	11612	8635,0	11576	5	7948,0	12578	7965,4	12551
8	8607,1	11614	8637,4	11573	6	—	—	—	—
9	8605,4	11616	8639,4	11570	7	7946,3	12581	7968,3	12546
10	—	—	—	—	8	7944,5	12584	7969,1	12545
11	8604,1	11618	8643,7	11565	9	7942,5	12587	7971,3	12542
12	8602,7	11620	8645,2	11563	10	—	—	—	—
13	8601,3	11622	8649,4	11557	11	7940,9	12590	7973,4	12538
14	—	—	—	—	12	7939,2	12592	7974,8	12537
15	8599,8	11623	8653,3	11551	13	7937,5	12595	7975,9	12534
16	—	—	—	—	14	7935,7	12598	7977,9	13531
17	8598,3	11625	8657,8	11546	15	7935,0	12599	7979,8	12528
18	—	—	—	—	—	7934,1	12600	7981,6	12525
19	8597,0	11627	—	—	—	7933,2	12602	7983,0	12523
—	—	—	—	—	—	7932,0	12604	—	—
—	—	—	—	—	—	7930,6	12606	—	—
—	—	—	—	—	—	7928,8	12609	—	—

daß nur eine Linie [$P(0)$] im Spektrum fehlt, legt den Elektronenterm als $^1\Sigma$ fest, ein Ergebnis, das mit der abgeschlossenen Elektronenstruktur des Acetylens im Einklang steht und die Analogie des $HC \equiv CH$ zum Stickstoff $N \equiv N$ nur bestätigt. Die Tatsache schließlich, daß die erste Linie im *P*-Zweig [$P(1)$] eine „starke", die im *R*-Zweig [$R(0)$] aber eine schwache Linie ist, verlegt die Rotationszustände mit dem höheren statistischen Gewicht auf die ungeraden Werte 1, 3, 5, ... Wir haben es also mit einem geraden $^1\Sigma_g$ zu tun, in Übereinstimmung mit dem Grundniveau von Wasserstoff und Stickstoff. Deshalb können wir den Intensitätswechsel dem Kernspin des Wasserstoffs zuordnen und letzterem wieder den Wert $\frac{1}{2}$ geben, während das Kohlenstoffatom bekanntlich keinen Spin besitzt*.

Da hier die Rotationsformeln eines zweiatomigen Moleküls gelten, konnten wir auch die dort üblichen Kombinationsbeziehungen anwenden. Um dem Ausgangsniveau stets die gleiche Quantenzahl zu geben, wählten wir den Termansatz:

$$\left.\begin{aligned} P(J) &= \nu_v + F'(J-1) - F''(J), \\ R(J) &= \nu_v + F'(J+1) - F''(J) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

* Wir haben hier einen neuen Beweis dafür, daß das Swanspektrum nicht — wie häufig vermutet wurde — dem Acetylen zuzuschreiben ist, sondern tatsächlich dem C_2.

Tabelle 3.

J	13,7 μ		7,5 μ		3,0 μ	
	R-Zweig	*P*-Zweig	*R*-Zweig	*P*-Zweig	*R*-Zweig	*P*-Zweig
0	—	730,35 *	1330,83	(1328,57?)	3280,59	—
1	733,61	726,12	1333,23	1326,26	3283,59	3276,14
2	736,33	724,60	1335,68	1323,77		3273,84
3	738,62	722,13	1338,06	1321,35	3287,07	3271,03
4	741,08	719,92	1340,34	1318,98	3288,24	3268,96
5	743,61	717,24	1342,75	1316,73	3291,40	3265,95
6	745,66	715,31	1345,24	1314,46	3293,57	3263,65
7	748,08	712,74	1347,64	1312,20	3296,68	3261,11
8	750,36	710,44	1350,24	1309,90	3298,58	3258,85
9	752,64	708,02	1352,45	1307,72	3300,83	3256,15
10	755,34	705,65	1354,98	1305,42	3303,04	3253,97
11	757,59	703,34	1357,33	1303,14	3304,97	3251,54
12	759,79	701,04	1359,92	1300,80	3307,32	3248,92
13	762,14	698,62	1362,21	1298,45	3309,78	3246,48
14	764,64	696,08	1364,52	1296,21	3311,95	3243,93
15	766,96	693,90	1367,13	1293,96	3314,18	3241,41
16	769,11	691,68	1369,58	1291,67	3316,62	3238,94
17	771,53	689,27	1371,78	1289,39	3318,58	3236,44
18	773,99	686,87	1374,19	1287,15	3320,78	3233,71
19	776,11	684,71	1376,69	1284,93	3323,08	3231,47
20	778,60	—	1379,27	1282,74	3325,20	3228,85
21	780,73	—	1381,50	1280,46	3327,51	3226,04
22	783,13	—	1384,18	1278,15	3329,56	—
23	785,43	—	1386,64	1275,97	3331,62	—
24	787,91	—	1388,99	1273,74	3333,85	—
25	789,98	—	1391,38	1271,52	3335,74	—
26	—	—	1393,94	1269,36	—	—
27	—	—	1396,12	1267,03	—	—
28	—	—	—	1264,89	—	—
29	—	—	1400,91	1262,52	—	—
30	—	—	1403,00	1259,73	—	—
31	—	—	1406,00	1258,05	—	—

und daraus die beiden Kombinationsbeziehungen:

$$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) \sim 4\,B'(J+\tfrac{1}{2}), \quad (2)$$

$$R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) \sim 4\,B''(J+\tfrac{1}{2}). \quad (3)$$

Um sie zu prüfen, standen vier gut ausgemessene Banden zur Verfügung: die drei von Levin und Meyer im Ultraroten mit großer Dispersion aufgelösten Banden bei 13,7 μ (mit Q-Zweig), 7,5 μ und 3,0 μ und unsere Bande bei 7887 Å. Tabelle 3 gibt zunächst die Einordnung der ultraroten Banden nach obigem Termansatz. Die langwelligste Bande 13,7 μ hat einen Q-Zweig (siehe unten), so daß die ersten Werte durch Überlagerung ausfallen bzw. unzuverlässig sind. Bei der Bande 7,5 μ, deren Struktur der unsrigen gleicht,

* Q-Zweig.

fehlt merkwürdigerweise *nicht* die Linie P (0). Aus den Angaben von Levin und Meyer geht leider nicht hervor, inwieweit dieses Nichtfehlen, das schwer zu deuten ist, experimentell gesichert ist. Wir halten die Linie für nicht reell. Die 3 μ-Bande ist — besonders im R-Zweig — durch eine andere dort liegende Bande, die eine Kombinationsbande $\nu_1 + \delta_2$ (siehe Arbeit III.) ist, überlagert. Dies zeigt sich auch deutlich in der von Levin und Meyer mitgeteilten Figur. Infolgedessen sind die Messungen und die Kombinationsbeziehungen hier weniger genau. Die Überlagerung hatte auch zur Folge, daß die Nullstelle der Bande gegenüber der Stelle, wo sie Levin und Meyer vermuteten (3287,95), etwas nach längeren Wellen verschoben werden mußte (3276,85). Da alle vier Banden vom gleichen Grundniveau ausgehen, so müssen für alle vier die Kombinationsbeziehungen (3) streng übereinstimmen. Diese Forderung ist in der Tat bemerkenswert gut erfüllt: Der Mittelwert der drei Ultrarotmessungen zeigt gegen unsere photographischen Messungen auch nicht die geringste systematische Abweichung, bei einwandfreien Linien beträgt die durchschnittliche Abweichung nur 0,05 cm^{-1}, was in Anbetracht der Schwierigkeit der ultraroten Messungen sehr gut ist. Da durch die Kernschwingungen das Molekül etwas deformiert wird, können die Kombinationsbeziehungen (2) für das höhere Niveau $F'(J)$ selbstverständlich nicht mehr übereinstimmen. Bei den ultraroten Banden handelt es sich aber um drei *Grund*schwingungen (0 → 1), wo diese Deformation noch gering ist. Infolgedessen fallen die Unterschiede in den Kombinationsbeziehungen auch nur klein aus, bei 13,7 μ ließ sich kein Unterschied feststellen, bei 7,5 μ sind die Werte etwas größer, was mit dem Charakter dieser beiden Banden als Querschwingungen übereinstimmt. Bei 3,0 μ sind sie etwas kleiner als die entsprechenden des Grundzustandes. Bei unserer Bande λ 7887, die sich als Oberschwingung $v = 4$ der 3,0 μ-Bande deuten läßt, ist aber bereits eine deutlich wahrnehmbare Deformation eingetreten, die die Werte für $\Delta_2 F'(J)$ erheblich erniedrigt, d. h. das Trägheitsmoment erhöht hat. Um aber kleine Unterschiede in den B-Werten festzustellen, erweist sich die Kombinationsbeziehung

$$\tfrac{1}{2}\,[R\,(J) + P\,(J)] = \nu_0 + B' + (B' - B'')\,J\,(J+1)$$

als bedeutend geeigneter. Aus dem Gang dieser Beziehungen mit J läßt sich leicht $B' - B''$ bestimmen, ferner aber auch sofort die Frequenz der Nullinie $J = 0$ im P-Zweig, die dem rotationslosen Zustand des Moleküls entspricht. In Tabelle 6 sind die so ermittelten Molekülkonstanten zusammen-

Tabelle 4.

$R(J-1) - P(J+1) \sim 4\,B''(J+\frac{1}{2})$.

$(J+\frac{1}{2})$	13,7 μ	7,5 μ	3,0 μ	Mittel	Δ	λ 7887	$\frac{\Delta_2 F(J)}{(J+\frac{1}{2})}$
1,5	(5,75)	7,05	(6,75)	7,05	+ 0,01	7,06	4,610
2,5	11,48	11,88	—	11,68	+ 0,02	11,70	4,680
3,5	16,41	16,70	—	16,55	— 0,19	16,36	4,675
4,5	21,38	21,33	21,12	21,28	— 0,12	21,16	4,702
5,5	25,77	25,88	(24,59)	25,83	+ 0,02	25,85	4,700
6,5	30,87	30,55	30,29	30,57	— 0,01	30,56	4,702
7,5	35,22	35,34	(34,72)	35,28	+ 0,02	35,30	4,707
8,5	40,06	39,92	(40,53)	39,99	+ 0,02	40,01	4,707
9,5	44,71	44,82	44,61	44,71	+ 0,07	44,78	4,714
10,5	49,30	49,31	49,29	49,30	+ 0,08	49,38	4,703
11,5	54,30	54,18	54,12	54,20	— 0,09	54,11	4,705
12,5	58,97	58,88	58,49	58,78	— 0,01	58,77	4,702
13,5	63,71	63,71	63,39	63,60	+ 0,01	63,61	4,712
14,5	68,24	68,25	68,37	68,29	— 0,06	68,23	4,706
15,5	72,96	72,85	73,01	72,94	+ 0,02	72,96	4,707
16,5	77,69	77,74	77,74	77,72	— 0,09	77,63	4,705
17,5	82,24	82,43	82,91	82,53	— 0,10	82,43	4,710
18,5	86,82	86,85	87,11	86,93	+ 0,11	87,04	4,705
19,5	—	91,45	91,93	91,69	+ 0,26	91,95	4,715
20,5	—	96,23	97,04	96,64	— 0,27	96,37	4,701
21,5	—	101,12	—	101,12	+ 0,15	101,27	4,710
22,5	—	106,53	—	106,53	+ 0,34	105,87	4,705
23,5	—	110,44	—	—	—	—	—
24,5	—	115,12	—	—	—	—	—
25,5	—	119,63	—	—	—	—	—
26,5	—	124,35	—	—	—	—	—
27,5	—	129,05	—	—	—	—	—
28,5	—	133,60	—	—	—	—	—
29,5	—	—	—	—	—	—	—
30,5	—	142,86	—	—	—	—	—

gestellt worden. Bei der Ausrechnung der B''-Konstante konnte von einer Berücksichtigung des biquadratischen Gliedes in der Rotationsformel

$$BJ(J+1)\,[1 - u^2 J(J+1)]$$

abgesehen werden, da sein Einfluß sich bei der Kürze der Zweige noch nicht bemerkbar macht und der Wert $\Delta_2 F(J)/J + \frac{1}{2}$ (letzte Spalte in Tabelle 4) keine systematischen Abweichungen in dieser Hinsicht erkennen läßt. Man gewinnt dann B'' am besten aus der Beziehung

$$4\,B = \Sigma\,\Delta_2 F(J)/\Sigma(J+\tfrac{1}{2}).$$

Für die Deformation des Moleküls durch die CH-Schwingung (s. Arbeit III) erhält man so:

$$B_v = 1{,}1765\,(1 - 0{,}0053_5\,v).$$

Tabelle 5.

$R(J) - P(J) \sim 4\,B'(J + \frac{1}{2})$.

$(J + \frac{1}{2})$	13,7 μ	7,5 μ	3,0 μ	λ 7887
1,5	7,49	6,97	—	6,83
2,5	11,73	11,91	—	11,49
3,5	16,49	16,71	16,04	16,08
4,5	21,16	21,36	19,28	20,64
5,5	26,39	26,02	25,55	25,27
6,5	30,35	30,78	29,92	29,98
7,5	35,34	35,44	35,57	34,55
8,5	39,92	40,34	39,73	39,11
9,5	44,62	44,73	44,67	43,67
10,5	49,69	49,56	49,07	48,41
11,5	54,25	54,19	53,43	52,96
12,5	58,75	59,12	58,40	57,64
13,5	63,52	63,76	63,30	62,14
14,5	68,56	68,31	68,02	66,79
15,5	73,06	73,17	72,77	71,38
16,5	77,43	77,91	77,68	76,05
17,5	82,26	82,39	82,14	80,60
18,5	87,12	87,04	87,07	85,21
19,5	91,40	91,76	91,61	89,67
20,5	--	96,53	96,35	94,63
21,5	—	101,04	101,47	99,10
22,5	—	106,03	—	104,91
23,5	—	110,67	—	(110,93)
24,5	—	115,25	—	—
25,5	—	119,86	—	—
26,5	—	124,58	—	—
27,5	—	129,09	—	—
28,5	—	—	—	—
29,5	—	138,39	—	—
30,5	—	143,27	—	—
31,5	—	147,95	—	—

Die anderen Werte sind unsicherer. In diesem Zusammenhang sei noch auf eine Deutungsmöglichkeit der Bande λ 7956 hingewiesen. Die Deformation des Moleküls kann auch eine schwache *Knickung* desselben bewirken, so daß wir in λ 7956 das erste Rotationsglied der Serie

$$\frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2}\right)\left(K + \frac{1}{2}\right)$$

erblicken könnten. Dafür spricht, daß hier der R-Zweig bedeutend intensiver ist als der nur schwach angedeutete P-Zweig. Ferner spricht dafür, daß auf der anderen Seite von λ 7887 symmetrisch zu λ 7956 Andeutungen einer weiteren Bande sind, diesmal mit intensiverem P-Zweig. Aus der ungefähren Lage dieser Banden berechnet sich ein Trägheitsmoment *um* die Molekülachse von rund $0{,}5 \cdot 10^{-40}$.

Tabelle 6.

λ	ν_0	B	$B'-B''$	I
Grundniveau	0	1,1765	—	$23{,}509 \cdot 10^{-40}$
13,7 μ	729,27	1,1765	0	23,509
7,5 μ	1 328,5	1,179	+ 0,0025	23,46
3,0 μ	3 276,85	1,172	— 0,0046	23,60
λ 7887	12 675,59	1,1513	— 0,0252	24,023
λ 7956	12 564	1,15	—	—
λ 8622	11 593	1,15	—	—

Das Trägheitsmoment senkrecht zur Molekülachse im Grundzustand ist $I = 23{,}509 \cdot 10^{-40}$ g/cm². Bei der Bestimmung der Kernabstände tritt insofern eine Schwierigkeit auf, als *drei* Kernabstände zu ermitteln sind, die selbstverständlich aus *einer* Trägheitsmomentbestimmung sich nicht errechnen lassen. Wir haben daher für die beiden C—H-Abstände den Wert von $1{,}08 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen, wie er sich aus dem Methanmolekül (Ramanspektrum)* ergibt, und erhalten so für den C—C-Abstand den Wert $1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm. Eine Änderung des C—H-Wertes um $\pm 0{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm, die wir aber auf Grund zahlreicher Vergleiche homologer Verbindungen in dieser Größe kaum für möglich halten**, würde den C—C-Wert um $\mp 0{,}04 \cdot 10^{-8}$ cm abändern, so daß wir innerhalb dieser Grenzen die Kernabstände für sicher halten. Da beim Diamantgitter der entsprechende Wert $1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt, bei dem C_2-Molekül im unteren Zustand des Swanspektrums $1{,}31 \cdot 10^{-8}$ cm, so ist hier eine Verfestigung eingetreten, die wohl auf Kosten der Dreifachbindung geht.

Für die photographischen Untersuchungen standen Hilfsmittel der Deutschen Notgemeinschaft zur Verfügung, für die auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1930.

* R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

** R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 108, 1930. Der Abstand im CH-Molekül (Kohlenwasserstoffbanden) beträgt 1,13, das Radikal-CH ist aber sicherlich lockerer gebunden.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. II.

Intensitätsmessungen.

Von **W. H. J. Childs*** und **R. Mecke** in Bonn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1930.)

Es werden genaue Intensitätsmessungen an der Bande λ 7887 des Rotationsschwingungsspektrums des Acetylens ausgeführt. Im Einklang mit der Feinstrukturanalyse der vorhergehenden Arbeit erhält man einen Intensitätsverlauf, der einer $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Kombination entspricht, d. h. die i-Faktoren (Übergangswahrscheinlichkeiten) sind bei $R(J)$ $i = J + 1$ und bei $P(J)$ $i = J$. Der bei der Bande beobachtete Intensitätswechsel zeigte innerhalb der Meßgenauigkeit, daß die ungeraden J-Werte 1, 3, 5 ... das dreifache statistische Gewicht haben wie die geraden 0, 2, 4, ... Man kann also dem Wasserstoff im C_2H_2 den Kernspin $^1/_2$, dem Kohlenstoff den Spin 0 zuordnen.

Die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Acetylens ließen bald erkennen, daß hier auch einige wichtige Intensitätsfragen gelöst bzw. nachgeprüft werden konnten. Zunächst war das Spektrum vom gleichen Typus und genau so einfach — wenn nicht sogar noch einfacher** —, wie die bekannte HCl-Bande bei 3,4 μ, die ein klassisches Beispiel bildet für die Intensitätsverteilung in einer Rotationsschwingungsbande und die den Anstoß gab, allgemeine Intensitätsformeln für Bandenspektren aufzustellen. Wenn auch beim HCl besonders durch die Arbeiten von Kemble***, Bourgin**** und Dunham† die Verhältnisse jetzt geklärt sind, so war doch bei den bekannten experimentellen Schwierigkeiten ultraroter Untersuchungen von Rotationsschwingungsspektren jede Gelegenheit zu begrüßen, auch bei einem anderen Molekül, besonders bei einem mehratomigen, die Untersuchungen zu wiederholen. Diese willkommene Möglichkeit bietet nun das Acetylenspektrum. Wichtiger noch war aber die Tatsache, daß das Acetylen als symmetrisches mehratomiges Molekül ebenfalls das bekannte

---

* Fellow der Rockefeller Foundation.

** Die HCl-Banden zeigen noch die beiden Komponenten des Isotopieeffektes, die bei den Untersuchungen von Bourgin und Dunham nicht getrennt werden konnten.

*** E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. Sci. **10**, 274, 1924.

**** D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927.

† J. L. Dunham, Phys. Rev. **34**, 438, 1929.

Phänomen der wechselnden Intensitäten aufwies, welches bei zweiatomigen Molekülen bekanntlich eine Bestimmung des Kernspins zuläßt. Intensitätsschätzungen zeigten, daß dieses Intensitätsverhältnis etwa 1 : 3 betragen mußte. Es ist nun die Aufgabe der folgenden Arbeit, einmal die Intensitätsformeln einer $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Kombination nochmals zu prüfen, dann aber das *Intensitätsverhältnis* der Linien genauer zu bestimmen.

Experimentelles. Soweit es sich hier um die Aufnahmetechnik des Spektrums handelt, kann auf die vorhergehende Arbeit verwiesen werden. Die mit Ammoniak übersensibilisierte Neocyanin-Kodakplatte, die für die Intensitätsmessungen verwendet wurde*, war einer Packung entnommen, die von uns im Verlauf von Intensitätsmessungen bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden wiederholt untersucht worden war. In dieser, demnächst erscheinenden Arbeit wird die Methode ausführlich beschrieben werden. Hier sei nur erwähnt, daß die Schwärzungskurven nach der Rastermethode von Frerichs** ermittelt wurden, die es gestattet, mit einer einzigen Aufnahme Intensitätsmarken im Verhältnis 16 : 1 : 2 : 4 : 8 : 16 auf die Platte zu bekommen unter Verwendung von Konkavgittern größter Dispersion. Es kam hier also derselbe Spektralapparat zur Anwendung, der auch bei den Acetylenaufnahmen benutzt wurde. Das Raster ist von uns wiederholt geeicht worden. Ferner zeigte es sich, daß alle Platten, die aus dieser Packung stammten, die gleichen Schwärzungskurven aufwiesen. Da die Untersuchungen

Fig. 1. Registrierkurve der Bande λ 7887.

* Aus äußeren Gründen stand leider nur eine Platte zur Ausphotometrierung zur Verfügung, während die Wellenlängenmessungen an drei Platten vorgenommen werden konnten.

** R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.

zur gleichen Zeit und unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, können wir auch für unsere Acetylenaufnahme dieselbe Kurvenform annehmen. Wir müssen dies tun, da eine gleichzeitige Aufnahme von Raster und Spektrum — wie wir es bei der Sauerstoffaufnahme wiederholt getan haben — hier nicht möglich war. Die Platten sind allerdings vorwiegend in der Gegend der Sauerstoffbanden (λ 7620) untersucht worden. Da es aber bei den Absorptionsuntersuchungen lediglich auf die Kurvenform (nicht auf die Plattenempfindlichkeit wie bei Emissionsaufnahmen) ankommt, so dürfte der geringe Wellenlängenunterschied von rund 250 Å

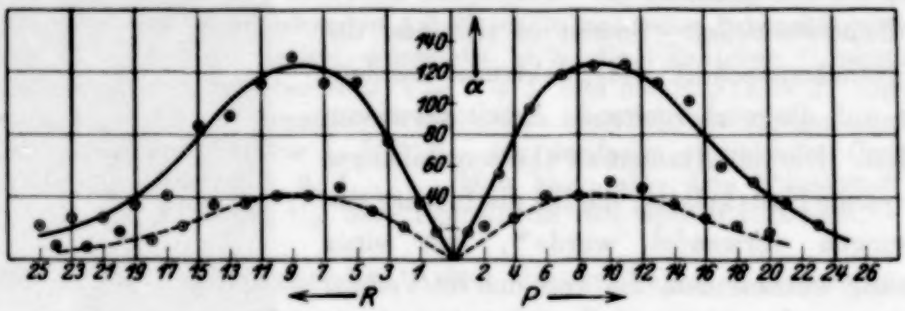


Fig. 2.

noch keine *Änderung* der Kurvenform bewirkt haben. Die Platten wurden mit einem Registrierphotometer nach Mollscher Konstruktion (Thermosäule + Galvanometer) zweimal registriert. Eine dieser Registrierkurven, die den Intensitätsverlauf und den Intensitätswechsel gut erkennen läßt, zeigt die Fig. 1. Es wurden nun die Schwärzungen der maximalen Absorption und des kontinuierlichen Spektrums zu beiden Seiten der Linie genommen und diese Werte dann mit Hilfe der Schwärzungskurven auf Intensitätsverhältnisse umgerechnet. Setzt man die Intensität des kontinuierlichen Spektrums jedesmal gleich 100, so erhält man die prozentuale Durchlässigkeit für das Maximum der Absorption. Diese Zahlenwerte sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Da für die Intensitäten die Absorptionskoeffizienten α maßgebend sind, so sind nach dem bekannten Ansatz $I = I_0 e^{-\alpha d}$ die Durchlässigkeiten zu logarithmieren. Diese Werte — in willkürlichen Einheiten angegeben — bringen die beiden letzten Spalten der Tabelle 1, ferner sind sie in Fig. 2 graphisch als Funktion der Quantenzahl J aufgetragen worden. Gegen dieses Verfahren, Intensitäten von Absorptionslinien zu bestimmen, ließen sich allerdings eine Reihe von Bedenken anführen, die wiederholt — so auch in unserer Sauerstoffarbeit — behandelt worden sind. Vor allen Dingen liegt bei sehr scharfen Absorptionslinien die Gefahr vor, daß man bei nicht genügendem Auf-

Tabelle 1.

J	Prozentuale Durchlässigkeit I/I_0		Relativer Absorptionskoeffizient $\log I_0/I$	
	R-Zweig	*P*-Zweig	*R*-Zweig	*P*-Zweig
0	96	—	18	—
1	92	96	36	18
2	95	95	22	22
3	84	88	76	55
4	93	94	31	27
5	77	80	113	97
6	90	91	46	41
7	77	76	113	119
8	91	91	41	41
9	74	75	130	125
10	91	89	41	50
11	77	75	113	125
12	92	90	36	46
13	81	77	92	113
14	92	92	36	36
15	82	79	86	102
16	95	94	22	27
17	91	87	41	60
18	97	95	13	22
19	92	89	36	50
20	96	96	18	18
21	94	92	27	36
22	98	—	9	—
23	94	95	27	22
24	98	—	9	—
25	95	—	22	—

lösungsvermögen des Spektralapparats die Maximalabsorption der Spektrallinie nicht proportional dem Maximum der Registrierkurve setzen darf, wie es hier geschehen ist. Inwieweit dies bei den vorliegenden Messungen von immerhin recht schwachen Absorptionslinien in Betracht kommt, soll später bei der Besprechung der Resultate noch kurz erörtert werden. Hier dürften aber zur Beurteilung der Sachlage die folgenden Angaben von Interesse sein: Das Auflösungsvermögen des Gitters (78000) betrug 0,1 Å, die Spaltbreite war 0,035 mm = 0,085 Å, die auf der Platte bei einer Dispersion von 2,6 Å/mm direkt gemessene Linienbreite rund 0,18 Å, also etwa die Summe von Auflösungsvermögen + Spaltbreite. Über die wirkliche Breite der Spektrallinien läßt sich selbstverständlich wenig aussagen; die Dopplerhalbwertsbreite würde nur etwa 0,02 Å betragen. Auf jeden Fall haben wir hier erheblich günstigere Bedingungen als Bourgin sie hatte, der bei 3,4 μ mit Quarzprisma und einer Spaltbreite von 126 Å Äquivalent arbeitete, und Dunham bei 1,74 μ mit 17 Å Spaltäquivalent. Trotzdem möchten wir ausdrücklich betonen, daß die Werte der Tabelle 1 keine

wahren Absorptionskoeffizienten darstellen, sondern daß wir diese nur bei gleicher Linienbreite und bei *hohem* Auflösungsvermögen dem wahren Absorptionskoeffizienten proportional setzen dürfen. Die Resultate bei O_2 und C_2H_2 haben aber gezeigt, daß die *Messungen dieser Bedingung zwar nicht gänzlich, aber doch sehr weitgehend Genüge leisten.*

Ergebnisse. Sehen wir zunächst von den wechselnden Intensitäten ab, so sind die Intensitäten von Bandenlinien gegeben durch den Ausdruck:

$$I = (C/\nu^3)\, i\, e^{-E/kT}. \qquad (1)$$

Der Faktor (c/ν^3) ist innerhalb einer Bande praktisch als konstant anzusehen und kann — da es sich stets um relative Intensitäten handelt — hier außer Betracht gelassen werden. Der „i-Faktor" enthält das statistische Gewicht und die Übergangswahrscheinlichkeit. Er ist wiederholt Gegenstand theoretischer Überlegungen gewesen, so bei Bandenspektren, zuerst wohl von Hönl und London*, später dann besonders von Mulliken**, Kemble*** und anderen. Es läßt sich zeigen, daß bei einem $^1\Sigma$—$^1\Sigma$-Übergang, wie wir ihn in der vorhergehenden Arbeit haben feststellen können, bei der dort gewählten und hier übernommenen Numerierung gegeben ist durch:

$$i\,(P_J) = J, \quad i\,(R_J) = J + 1.$$

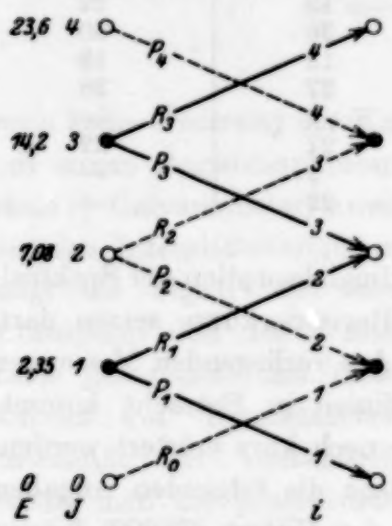


Fig. 3. Energiediagramm.

Dieser Ansatz genügt der Summenregel, die aussagt, daß die Intensitätssumme aller derjenigen Linien, die vom gleichen Energieniveau ausgehen, proportional dem statistischen Gewicht — $2J + 1$ — dieses Niveaus ist. Die Verhältnisse werden wohl am besten an Hand des bekannten Energiediagramms (Fig. 3) klar, das die J-Werte, die Energien des Anfangsniveaus (Grundniveaus), wie sie sich aus der Bandenanalyse direkt ergeben, die i-Faktoren und die Übergänge für den P- und R-Zweig enthält. Liegen bei symmetrischen Molekülen wechselnde Intensitäten vor, die bekanntlich auf das Vorhandensein eines Kernspins zurückgeführt werden, so sind die Übergangswahrscheinlichkeiten noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der das Intensitätsverhältnis aufeinanderfolgender Linien zum Ausdruck bringt. Wird er für

* H. Hönl und F. London, ZS. f. Phys. **33**, 161, 1925.
** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 391, 1927.
*** E. C. Kemble, l. c.

die schwächeren Linien (hier also für $J = 0, 2, 4, \ldots$) gleich 1 gesetzt, so hat er für die stärkeren ($J = 1, 3, 5, \ldots$) bei einem Kernspin $\frac{1}{2}$ den Wert 3, bei einem Spin 1 den Wert 2, bei $\frac{3}{2}$ den Wert $\frac{5}{3}$. Wir erwarten also ganz allgemein bei den Spinwerten 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2 die Intensitätsverhältnisse 2 : 0, 3 : 1, 4 : 2, 5 : 3, 6 : 4 usw.

Die Berechnung des Boltzmannfaktors $e^{-E/kT}$ macht hier keine Schwierigkeiten, da die Größen E (Rotationsenergie) und T gut bekannt sind, und hierin liegt der große Vorteil dieser Untersuchungen gegenüber den an Emissionsspektren. Bei der letzteren geht fast stets die Temperatur als unbekannte, und zwar keineswegs leicht bestimmbare Größe ein. Ferner ist zu beachten, daß obige Intensitätsformel nur für thermodynamisches Gleichgewicht gilt und dieses Gleichgewicht ist bei den meisten recht komplizierten Anregungsbedingungen der Spektren keineswegs gewährleistet, besonders wenn durch Resonanzeffekte oder durch andere Umstände strahlungslose Übergänge möglich werden. Bei Absorptionsspektren und bei wohldefinierter Zimmertemperatur dürfte aber thermodynamisches

Tabelle 2.

J	E	E/kT	$e^{E/kT}$	$i(P_J)$	$i(R_J)$
0	0	0	1,000	—	18
1	2,35	0,012	1,012	18	36
2	7,08	0,035	1,035	23	23
3	14,2	0,069	1,072	59	82
4	23,6	0,115	1,122	30	35
5	35,4	0,173	1,189	115	134
6	49,6	0,242	1,274	52	59
7	66,0	0,322	1,380	164	156
8	84,9	0,414	1,513	62	62
9	106	0,519	1,680	210	218
10	130	0,631	1,880	94	77
11	156	0,758	2,134	267	241
12	184	0,897	2,453	113	88
13	215	1,045	2,86	323	263
14	248	1,206	3,36	121	121
15	283	1,380	3,98	406	342
16	321	1,562	4,76	128	105
17	361	1,758	5,82	349	239
18	403	1,965	7,17	158	93
19	448	2,185	8,94	446	321
20	495	2,415	11,2	202	202
21	545	2,655	14,3	515	386
22	596	2,905	18,4	—	166
23	651	3,170	23,8	523	643
24	707	3,450	31,6	—	284
25	766	3,740	42,2	—	930

$T = 295^0$, $kT = 205\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Gleichgewicht und damit die Anwendbarkeit der Formel gesichert sein. Der Faktor kT beträgt hier, in Frequenzeinheiten gemessen, 205 cm^{-1}. Tabelle 2 bringt die entsprechenden Werte und die aus Tabelle 1 berechneten i-Faktoren, letztere wieder in willkürlicher Maßeinheit. Anschaulicher sind wohl die Fig. 4 bis 6. Fig. 2 bringt die graphische Darstellung der Meßwerte (Tabelle 1) als Funktion der J-Werte aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist so gelegt worden, daß sie allen Punkten möglichst gerecht wird. Die gestrichelte Kurve ist dann unter der Annahme eines Intensitätsverhältnisses von 1 : 3 aus dieser berechnet worden und man sieht,

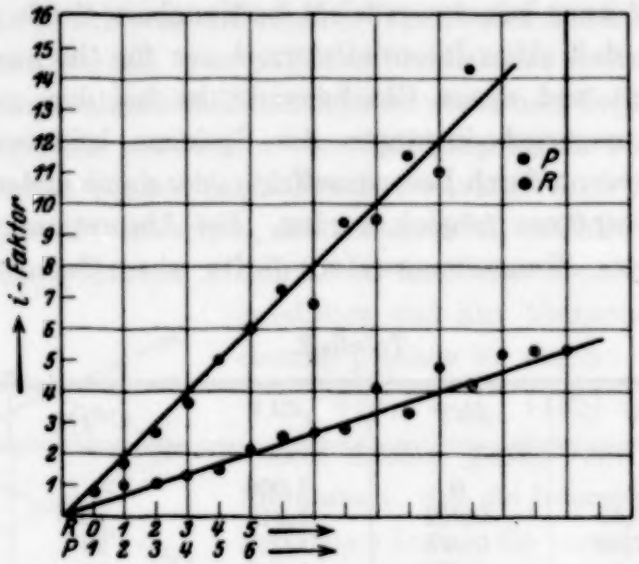


Fig. 4. i-Faktoren.

daß sie sich den Meßpunkten der schwächeren Linien über Erwarten gut anpaßt. Fig. 4 bringt die i-Faktoren der beiden Zweige und Fig. 5 die Prüfung der Summenregel, indem die Werte $i(R_J) + i(P_J)$ der Tabelle 2 als Funktion von $2J + 1$ aufgetragen werden. Die beiden Geraden sind die theoretisch zu erwartenden, wieder unter der Annahme eines Intensitätsverhältnisses von 3 : 1. Also auch hier gute Übereinstimmung. Fig. 6 endlich bringt die nach Formel (1) berechneten Kurven für beide Zweige, die Meßergebnisse sind wieder eingetragen, um auf einen Unterschied zwischen Messung und Theorie aufmerksam zu machen. Nach der Berechnung sollte der R-Zweig intensiver ausfallen als der P-Zweig, da bei den zwei Linien mit gleichem i-Faktor die des R-Zweiges durch den größeren Boltzmannfaktor bevorzugt wird. Die Beobachtung läßt einen solchen Unterschied aber nicht erkennen.

Nun hat schon Kemble, später Mulliken u. a. darauf aufmerksam gemacht, daß infolge der Deformation des Moleküls durch die Kern-

schwingung zu der Intensitätsformel (1) bei höheren Kernschwingungszuständen noch ein Faktor hinzukommt, der in *Emission* den Intensitätsunterschied der beiden Zweige *steigert*, in *Absorption* aber *abschwächt*. Der relativ große Unterschied der beiden Zweige bei Emissionsspektren ist schon früher bemerkt und ausdrücklich als „Intensitätsanomalie" hervorgehoben worden*, hier findet sich die Bestätigung der Intensitätsangleichung bei Absorptionsspektren, da unsere Acetylenbande den vierten Quantenzustand $v = 4$ der C-H-Schwingung darstellt. Wir erblicken in der Gleichheit der Intensitäten beider Zweige also keine Abweichung von der Theorie, sondern vielmehr eine erfreuliche Bestätigung feinerer Intensitätsberechnungen.

Auf eine Abweichung sei allerdings hingewiesen. Die Figuren zeigen wohl eine gute Bestätigung des Intensitätsverhältnisses 1 : 3. Rechnet man sich dieses aber aus den Durchschnittswerten aus, indem man die *Summe* aller starken Linien zu der der schwachen Linien bildet, d. h. das Verhältnis der Ausdrücke:

$$\frac{\Sigma\left(i\,(R_J) + i\,(P_J)\,(\text{stark})\right)}{\Sigma\,(2J+1)\,(\text{ungerade})} : \frac{\Sigma\left(i\,(R_J) + i\,(P_J)\,(\text{schwach})\right)}{\Sigma\,(2J+1)\,(\text{gerade})}$$

bildet, so erhält man den Mittelwert $2{,}7 \pm 0{,}05$, also einen um etwa 10% zu kleinen Wert. Die Erklärung dürfte aber in den eingangs schon erwähnten Schwierigkeiten von Intensitätsmessungen in Absorption zu suchen sein. Es ist wiederholt festgestellt worden, so auch von Bourgin und Dunham, die die HCl-Banden 3,4 und 1,76 μ eingehend daraufhin untersuchten, daß das Exponentialgesetz der Absorption $I = I_0\, e^{-\alpha d}$ bei Gasen mit feinen Absorptionslinien *nicht* erfüllt ist. Trotzdem wir unter bedeutend besseren Bedingungen in bezug auf Dispersion und Auflösungsvermögen arbeiteten, konnten wir diese Tatsache — wenn auch in geringerem Maße — bei unseren Untersuchungen am Sauerstoff auch feststellen, wo wir Absorptionsauf-

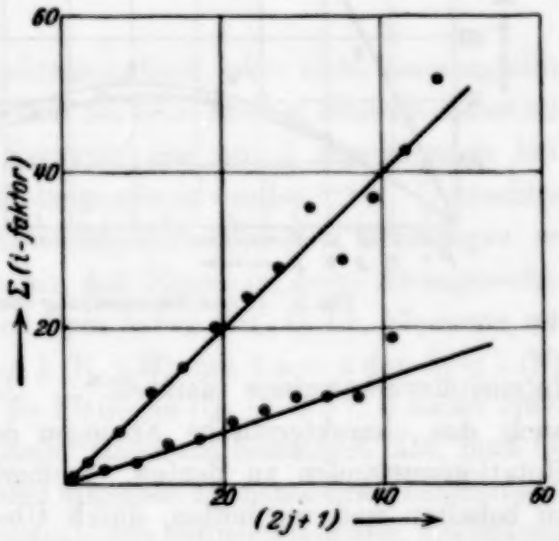


Fig. 5. Summenregel.

* R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924.

nahmen bei 14, 30 und 62 m Lichtweg machten. Die Erklärung dürfte darin zu suchen sein, daß bei einer Linienbreite, die klein gegenüber dem Auflösungsvermögen des Spektralapparates ist, man die Maxima der Absorptionskurven zu klein mißt. Dies hat zur Folge, daß schwache Linien gegenüber den stärkeren in ihrer Intensität bevorzugt werden und stärker erscheinen, man also ein zu kleines Intensitätsverhältnis mißt. In diesem Sinne liegt auch die Abweichung vom Exponentialgesetz und wir können behaupten, daß der gemessene Wert 2,7 : 1 einen *unteren* Grenzwert des

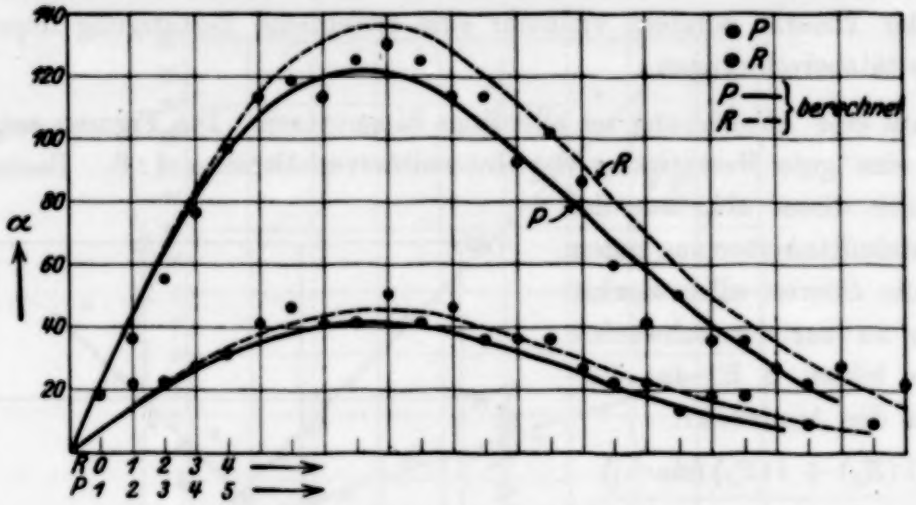


Fig. 6. Intensitätsverteilung (berechnet und gemessen).

Intensitätsverhältnisses darstellt*. Auf gleiche Weise ist vielleicht auch das charakterstische Abbiegen der schwachen Linien bei kleinen Rotationszuständen zu deuten. Immerhin ist dieses Abbiegen im Auge zu behalten und wir hoffen, durch Übertragung der bei O_2 gefundenen Resultate in der Abweichung vom Exponentialgesetz auf C_2H_2, hier noch Korrekturen anbringen zu können, die das immerhin schon gute Meßergebnis verbessern. Aber schon jetzt dürfen wir wohl feststellen, daß das Intensitätsverhältnis von 3 : 1 innerhalb der Meßfehler ($\pm 5\%$) gewährleistet ist und somit ein Kernspin von $\frac{1}{2}$ vorliegt.

Ein genaues Ergebnis ist in mancher Beziehung von großer Wichtigkeit. Selbstverständlich ist beim C_2H_2 der Spin dem Wasserstoff zuzuordnen, da C als spinlos bekannt ist. Beim H_2 wurde auf das Verhältnis 3 : 1 von Dennison wohl mit ziemlicher Sicherheit aus dem Verlauf der spezifischen

* Siehe auch A. Elliot, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 638, 1930, wo das gleiche für Cl_2 festgestellt wird.

Wärme geschlossen, eine genaue bandenspektroskopische Nachprüfung* stößt aber im Viellinienspektrum wegen der Kürze der Serien, besonders aber wegen der Schwierigkeit der Temperaturbestimmung (Emissionsspektrum einer Glimmentladung, bei der wir auch nicht wissen, ob die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts erfüllt ist) auf größte Schwierigkeit. Die Messung bleibt also dem Acetylen, eventuell dem Ramanspektrum vorbehalten.

Interessant ist auch der Vergleich mit Stickstoff. Hier haben neue Messungen von uns wiederum bewiesen, daß das Intensitätsverhältnis recht genau 2:1 ist**. Da nun C_2H_2 und N_2 elektronengleich (14) sind, so müssen sie weitgehend spektroskopische Ähnlichkeit miteinander besitzen, insbesondere muß in beiden Fällen der Grundzustand $^1\Sigma_g$ sein, d. h. bei N_2 müssen wegen des Kernspins 1 diesmal die geraden J-Werte 0, 2, 4, ... die stärkeren sein, ganz in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rasetti*** im Ramanspektrum.

Nun ist C_2H_2 mit N_2 zwar elektronengleich, aber nicht massengleich, und wir müssen daraus schließen, daß bei dem Einbau eines Wasserstoffatoms (Proton + Elektron) der Kernspin nur um $\frac{1}{2}$ zugenommen hat. Auch hierauf ist bereits wiederholt hingewiesen worden****. Betrachten wir aber jetzt die bisher aus bandenspektroskopischen Messungen ermittelten Kernmomente, so finden wir, daß Elemente, deren Atomgewichte durch vier teilbar sind ($4n$), keinen Spin haben (He, C, O), Elemente mit dem Atomgewicht $4n + 1$ den Spin $\frac{1}{2}$ (H, CH), mit $4n + 2$ den Spin 1 (N), mit $4n + 3$ den Spin $\frac{3}{2}$ (Li, auch die Elemente Na, Cl $= \frac{5}{2}$†, J haben einen Spin größer als 1). Ob sich diese Regel allgemein bestätigen läßt, muß die Zukunft lehren, auf jeden Fall werden ungerade Elemente einen halbzahligen Spinwert, gerade Elemente einen ganzzahligen Spinwert besitzen, unabhängig von der Anzahl der im Kern eingebauten Elektronen. Diese Regel wäre wichtig für die Bestimmung von Kernmomenten isotoper Elemente, da diese sich wegen des Fehlens wechselnder Intensitäten bei isotopen Misch-

---

* Messungen liegen hier vor von L. S. Ornstein, W. Kapuscinski und J. G. Eymers, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 83, 1928; **122**, 58, 1929; siehe auch O. W. Richardson und P. M. Davidson, ebenda **124**, 50, 1929 und andere dort zitierte Arbeiten.

** Interessant wäre auch eine Untersuchung von Dicyan C_2N_2, wo sich in Analogie zu C_2H_2 das Verhältnis 2:1 ebenfalls ergeben muß.

*** F. Rasetti, ZS. f. Phys. **61**, 598, 1930.

**** Siehe z. B. W. Heitler und G. Herzberg, Die Naturwissensch. **17**, 673, 1929.

† Siehe A. Elliot, l. c.

molekülen durch das Kernmoment unterscheiden müssen. Für die ersten acht Elemente käme man dann zwanglos zu den folgenden Kernmomenten:

—	—	H	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
He^4	0	—	—	Li^6	1	Li^7	$\frac{3}{2}$
—	—	Be^9	$\frac{3}{2}$	B^{10}	1	B^{11}	$\frac{3}{2}$
C^{12}	0	C^{13} (?)	$\frac{1}{2}$	N^{14}	1	N^{15}	$\frac{1}{2}$
O^{16}	0	O^{17}	$\frac{5}{2}$	O^{18}	1	F^{19}	$\frac{1}{2}$

Leider sind die Aussichten auf die bandenspektroskopische Bestätigung dieser Regel sehr gering, sie bestehen eigentlich nur noch beim Li^6, F, Na und Cl^{37}.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Richardson, London, für die leihweise Überlassung des Mikrophotometers unsern besten Dank auszusprechen.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. III.

Die Eigenfrequenzen einfacher symmetrischer Moleküle.

Von **R. Mecke** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1930.)

Es läßt sich zeigen, daß die Eigenfrequenzen eines Moleküls als Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen gedeutet werden können. Stabförmige Moleküle besitzen $n-1$ Valenzschwingungen (ν_i) = Anzahl der Valenzbindungen und $n-2$ Deformationsdoppelschwingungen (δ_i). Als stabförmig anzusehen sind die symmetrischen Moleküle CO_2, N_2O, CS_2, C_2H_2, $(CN)_2$, eventuell auch H_2O_2. Mitgeteilt und gedeutet werden die Eigenschwingungen von CO_2, CS_2, N_2O, SO_2, $(CN)_2$, ferner die fünf Eigenfrequenzen des Acetylens, mit deren Hilfe die Einordnung des ganzen Rotationsschwingungsspektrums gelingt,

$$\delta_1 = 729{,}27,\ \delta_2 = 1328{,}5,\ \nu_1 = 1975,\ \nu_2 = 3312{,}83\,v - 36{,}0\,v^2,\ \nu_3 = 3365$$

und schließlich neun Eigenfrequenzen des Äthylens:

$$\delta_1 = 949{,}7,\ \delta_2 = 1443{,}9,\ \delta_3 = 1889{,}7,\ \delta_4 = 1623{,}3,$$
$$\nu_1 = 1342{,}4,\ \nu_2 = 3107{,}4,\ \nu_3 = 3019{,}3,\ \nu_4 = 2988{,}2,\ \nu_5 = 2880{,}1.$$

Die Deutung von δ_4 zeigt, daß diese Frequenz als C=C-Schwingung bei allen Derivaten wiederkehren muß.

Die beiden vorhergehenden Arbeiten haben über die Gestalt des Acetylens Klarheit geschaffen, indem die Bandenstruktur eine symmetrisch-lineare Anordnung der vier Atome festlegte. Durch die Intensitätsuntersuchungen wurde ferner noch der Grundterm des Acetylens eindeutig zu $^1\Sigma_g$ bestimmt. Neben dem Acetylen kannten wir aber bisher nur noch ein stabförmiges Molekül, die Kohlensäure, wo zwar eine Feinstrukturanalyse noch fehlt, wo aber eine eingehende Diskussion* der Eigenfrequenzen zusammen mit anderen Eigenschaften, wie z. B. Dipolmoment, Molrefraktion, spezifische Wärme usw. die lineare Anordnung der drei Atome sehr wahrscheinlich gemacht hat. Versuche, das Absorptionsspektrum unterhalb von 1 μ zu photographieren, um durch eine Feinstrukturanalyse das letzte Glied in der Beweiskette zu liefern, sind leider noch fehlgeschlagen. Neben diesen beiden untersuchten Molekülen dürften wir die lineare Gestalt auch bei einer Reihe anderer Moleküle erwarten, teils aus Analogieschlüssen, teils aus den Eigenschaften ihrer Grundschwingungen, bei den dreiatomigen z. B. bei CS_2 und N_2O, bei den vieratomigen vor allen Dingen noch beim

* Siehe z. B. A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926; K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **131**, 90, 1927; F. Rawlins, Trans. Faraday Soc. Sept. 1929.

Dicyan $(CN)_2$, vielleicht auch beim Wasserstoffperoxyd. Da bei all diesen Molekülen eine Feinstrukturanalyse auf einige Schwierigkeiten stößt, neben dieser aber die Festlegung der Eigenfrequenzen und ihrer Eigenschaften noch das sicherste und einfachste Kriterium für die Stabförmigkeit eines Moleküls sein dürfte, so sollen hier ganz allgemein zunächst die Eigenschwingungen derartiger Moleküle berechnet und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Die Anwendung auf das Beispiel des Acetylens ist dann leicht und wird zwanglos zu den fünf zu erwartenden Eigenfrequenzen führen. Gleichzeitig bietet sich hier aber auch eine günstige Gelegenheit, der wichtigen Frage der sogenannten Valenzschwingungen näherzutreten, für die in letzter Zeit wiederholt Stimmen für oder gegen lautgeworden sind. Die Frage tauchte bekanntlich auf, als es bei einer großen Anzahl organischer Stoffe verschiedenster Art immer wieder gelang, ein und dieselbe Schwingung zu isolieren, die sogenannte C—H-Schwingung bei 3 μ. Im Laufe der Zeit konnten — besonders durch die Untersuchungen des Ramaneffekts* — zu diesem ersten Beispiel eine ganze Anzahl weiterer hinzugefügt werden, so daß wohl mit Recht gegenüber anderslautender Meinung behauptet werden konnte, daß in einem komplizierten, ja stets als eine Einheit schwingenden Molekül *sehr wohl bestimmte Frequenzen bestimmten Bindungen* zugeordnet werden können. Ich habe bereits an anderer Stelle ausgeführt**, daß die Frage der Existenzmöglichkeit derartiger Bindungsschwingungen ganz allgemein im bejahenden Sinne zu beantworten ist, indem es stets möglich sein wird, die Eigenfrequenzen eines Moleküls auf zwei Grundtypen zurückzuführen, einmal nämlich auf solche Schwingungen, bei denen tatsächlich vorwiegend Kräfte der Bindung beansprucht werden und die man dann füglich Valenzschwingungen nennen kann. In den vielen bisher von mir daraufhin untersuchten Fällen stimmte auch stets die *Anzahl dieser Valenzschwingungen mit der Anzahl der Valenzbindungen überein* (von der Ringbindung zunächst noch abgesehen). Bei den übrigen Schwingungen spielen dann hauptsächlich diejenigen Kräfte eine Rolle, die lediglich eine Gestaltsänderung des Moleküls bewirken, das Molekül im wesentlichen also nur deformieren, Valenzkräfte aber weniger beanspruchen. *Deformationsschwingungen* habe ich sie daher genannt. Diese allgemeine Charakterisierung der Schwingungen läßt sich nun im Sonderfalle der stabförmigen Moleküle besonders einfach und sinnfällig durchführen.

---

* Siehe besonders die Arbeiten von Dadieu und Kohlrausch, Pretikaln und Hochberg, Daure u. a.

** Vortrag auf der Bunsentagung, Heidelberg 1930.

Ganz allgemein ist die Anzahl der Eigenfrequenzen eines solchen Moleküls mit n Atomen gegeben durch $3n-5$ (bei gewinkelten Molekülen bekanntlich durch $3n-6$). Es läßt sich auch leicht zeigen, daß von diesen $3n-5$ Schwingungen $n-1$ in Richtung der Molekülachse fallen und offensichtlich als Valenzschwingungen aufzufassen sind; $n-1$ ist aber gerade auch die Anzahl der Bindungen in einem solchen Molekül. Der Rest der Schwingungen $2(n-2)$ erfolgt senkrecht zur Molekülachse, und zwar sind es jedesmal Doppelschwingungen, so daß $n-2$ solcher Deformationsschwingungen vorliegen. In der Tat können wir ein dreiatomiges Molekül nur auf eine Art „knicken", ein vieratomiges aber auf zwei verschiedene Arten (siehe Fig. 2) ganz allgemein ein Molekül mit n Atomen auf $n-2$ Weisen. *Wir haben also jedesmal* $n-1$ *Valenzschwingungen und* $n-2$ *Deformationsschwingungen.* Ganz ähnliche Überlegungen lassen sich auch für gewinkelte Moleküle durchführen, und es läßt sich z. B. leicht zeigen, daß die Moleküle H_2O, NH_3 und CH_4 je zwei, drei (Einfach- + Doppelschwingung) und vier (Einfach- + Dreifachschwingung) X-H Valenzschwingungen und eine, drei (Einfach- + Doppelschwingung) und fünf (Doppelt- + Dreifachschwingung) Deformationsschwingungen aufweisen.

1. Dreiatomige Moleküle. Um die Größe der Eigenfrequenzen abzuschätzen, bedienen wir uns hier der bekannten Näherungsmethode der kleinen Schwingungsamplituden und setzen k = der Bindungskonstanten der Valenzbindung *in Richtung der Valenzbindung*, d = der Deformationskonstanten *senkrecht dazu**. Da es sich nur um ein Näherungsverfahren handelt, können wir auch Glieder mit d/k in der Berechnung vernachlässigen, was um so mehr erlaubt ist, als die Deformationsschwingungen δ gegenüber den Valenzschwingungen ν (auf gleiche Masse bezogen) in der Regel sehr langsam sind. Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir so für ein lineares dreiatomiges Molekül nach bekanntem Rechnungsverfahren die drei Frequenzen (M = Masse des Zentralatoms, m = Massen der beiden Außenatome):

$$2\pi\delta = \sqrt{d \cdot \frac{M+2m}{Mm}}, \quad 2\pi\nu_1 = \sqrt{k \cdot \frac{1}{m}}, \quad 2\pi\nu_2 = \sqrt{k \cdot \frac{M+2m}{Mm}}. \qquad (1)$$

Bei der ersten Valenzschwingung ν_1 (Fig. 1) bleibt das Zentralatom in Ruhe (seine Masse kommt im Ausdruck nicht vor), die Schwingung der beiden Außenatome erfolgt also symmetrisch zur Symmetrieebene und es

* Nach der Definition steht die Deformationskraft immer senkrecht zur Valenzbindung.

liegt eine „inaktive" Schwingung vor, die im ultraroten Absorptionsspektrum nur als sogenannte Kombinationsschwingung mit anderen aktiven Schwingungen zu beobachten ist, die aber im Ramanspektrum — wie die Erfahrung gezeigt hat — sehr intensiv, meistens sogar nur als einzige Linie auftritt. Die Formeln zeigen ferner, daß die beiden Valenzschwingungen sich wie $\nu_2/\nu_1 = \sqrt{(M+2m)/M}$ verhalten müssen, allerdings nur näherungsweise. Die Erfahrung lehrt, daß das Verhältnis $\sqrt{(M+2m)/M}$ meistens als *oberer* Grenzwert anzusehen ist, da noch eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Außenatome besteht. Unter den gleichen Voraussetzungen wie oben (d/k klein) erhält man für gewinkelte Moleküle das Verhältnis

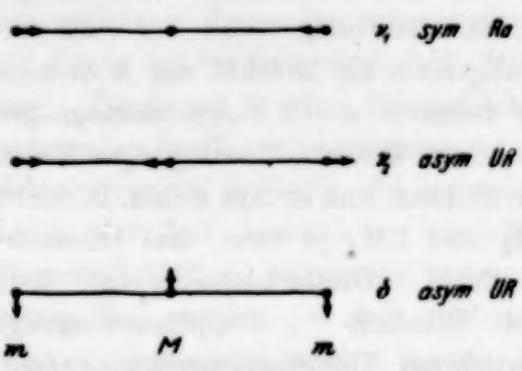


Fig. 1. Eigenschwingungen dreiatomiger „gestreckter" Moleküle.

$$\nu_2/\nu_1 = \sqrt{\frac{M+2m\sin^2\alpha}{M+2m\cos^2\alpha}} \qquad (2)$$

(α = Winkel zwischen Valenzstrich und Symmetrieachse). Dieses Verhältnis ist *stets kleiner* als das für das gestreckte Molekül, die Formel dürfte aber nicht genau genug sein, um aus ihr die Winkelung zu berechnen. Sie läßt nur erkennen, daß für $\alpha = 45^0$ bzw. für $M \gg m$ die beiden Valenzschwingungen sehr eng beieinander liegen müssen. Der letztere Fall ($\alpha = 50^0$, $M \gg m$) liegt z. B. beim Wasser vor.

Will man diese Valenzschwingungen nun mit den entsprechenden Schwingungen des zweiatomigen Moleküls vergleichen, so sind beide auf gleiche Masse zu reduzieren, d. h. die Valenzschwingung des dreiatomigen Moleküls ν_2 ist im Verhältnis $\sqrt{\frac{M+2m}{M+m}}$ *größer*, ν_1 aber um $\sqrt{\frac{m}{M+m}}$ *kleiner* als die Valenzschwingung des zweiatomigen.

In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele dreiatomiger gestreckter und gewinkelter Moleküle zusammengestellt, die alle die oben skizzierten Eigenschaften besitzen. Doch soll nur kurz darauf eingegangen werden. Die Eigenfrequenzen der Kohlensäure sind bereits früher eingehend diskutiert worden. Noch nicht ganz geklärt ist das Resultat von Dickinson, Dillon und Rasetti*, die im Ramanspektrum des Gases vier Linien symmetrisch zu 1330 fanden: 1264,5 (1), 1285,1 (10), 1387,7 (15), 1408,4 (1).

---

* R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

Sie als Rotationsspektrum aufzufassen, was ja nahe läge, ist nicht angängig, da dann ein viel zu kleines Trägheitsmoment resultiert ($10{,}7 \cdot 10^{-40}$)*. Das gefundene Schwingungsverhältnis ν_2/ν_1 (Spalte 5) ist etwas kleiner als das berechnete, wie zu erwarten ist, wenn noch eine kleine Wirkung der beiden Sauerstoffatome aufeinander besteht. Ähnliche Verhältnisse liegen beim CS_2 vor: Im Ramanspektrum** die inaktive Frequenz 655 als stärkste Linie, die im Ultrarotspektrum nicht auftritt, dort aber die sehr starke Frequenz bei 6,8 μ, die nur als ν_2 gedeutet werden kann. Die Deformationsschwingung hingegen liegt noch nicht ganz sicher fest, da die Messungen sehr unvollkommen sind***. Der Erwartung entspricht am besten 13,4 μ. Die Deutung des Spektrums ist hier schwierig, da CS_2 polymerisiert sein und S_2 gelöst enthalten kann.

Schließlich dürfte N_2O noch ein lineares dreiatomiges Molekül sein, das neuerdings von Snow**** genauer untersucht worden ist. Von den beiden Möglichkeiten der Atomanordnung (N≡N=O und N≡O≡N) scheint sich aber nach diesen Untersuchungen die von mir vermutete unsymmetrische Anordnung *nicht* zu bewahrheiten. ν_1 ist inaktiv und ist, während sie im Ramanspektrum als einzige starke Linie 1282 beobachtet wird, im Ultrarotspektrum schwach nur in den Oberschwingungen $2\,\nu_1$ und $3\,\nu_1$ feststellbar. Diese bisher nicht genügend beachtete Tatsache, daß die inaktiven Schwingungen unter Umständen in den Oberbanden schwach vertreten sein können, werden wir beim Acetylen wiederfinden. Das Erscheinen bestätigt lediglich die Tatsache, daß nur bei dem hier gewählten Näherungsverfahren der *kleinen* Amplituden die Schwingung symmetrisch ist, bei größerer Energiezufuhr Unsymmetrien der Schwingung als Folge der stets anharmonischen Bindung auftreten. Die Querschwingung läßt sich leider wegen ihrer Kleinheit nur aus den Kombinationsbanden zu rund 850 bestimmen, da Untersuchungen in der entsprechenden Gegend (20 bis

---

* In Betracht kämen für die beiden starken Linien die Kombinationen $(\nu_1 + \delta) - \delta$ und $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$, so daß der Unterschied auf Kopplungsglieder zurückzuführen wäre.

** A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **4**, 195, 1929, Nr. 3.

*** W. W. Coblentz, Publ. Carnegie Inst. Washington **35**, 1905.

**** C. P. Snow, erscheint in Proc. Roy. Soc. London **1930**. Herrn Snow verdanke ich die Zusendung des Manuskriptes vor der Veröffentlichung, so daß ich noch beim Abschluß dieser Arbeit von seinen schönen Ergebnissen Kenntnis erhielt. Snow deutet allerdings die Banden $2\,\nu_1$ und $3\,\nu_1$ anders, nämlich als $(\nu_2 + 2\,\delta) - \delta$ und $(\nu_2 + 2\,\nu_1) - \nu_1$. Für die Struktur N—O—N spricht vor allen Dingen, daß deutliche Anzeichen von wechselnden Intensitäten vorhanden sind.

30 μ) fehlen. Wohl aber ist $\nu_2 = 2223$ als intensive Bande bei 4,50 μ im Absorptionsspektrum leicht feststellbar.

Es folgen dann die Beispiele der gewinkelten Moleküle. Beim H_2O liegen die beiden Valenzschwingungen noch nicht derartig sicher fest, um ein *genaues*

Tabelle 1.

Mm_2	δ	ν_1	ν_2	ν_2/ν_1	$\sqrt{\frac{M+2m}{M}}$	Mm
CO_2	680	1330	2350	1,77	1,91	CO 2150
CS_2	745?	655	1470	2,24	2,51	CS 1270
ON_2	350	1282	2223	1,73	1,65	ON 1877
OH_2	1600	3740	3850	1,03	1,014	OH 3570
SO_2	524	1146	1340	1,17	$< 1{,}41$	SO 1090

Schwingungsverhältnis zu bestimmen. Bekannt sind nur jemals die Oberschwingungen $v = 3$ und 4 geworden*, da wegen technischer Schwierigkeiten die beiden Grundbanden bei 3 μ noch nicht getrennt werden konnten.

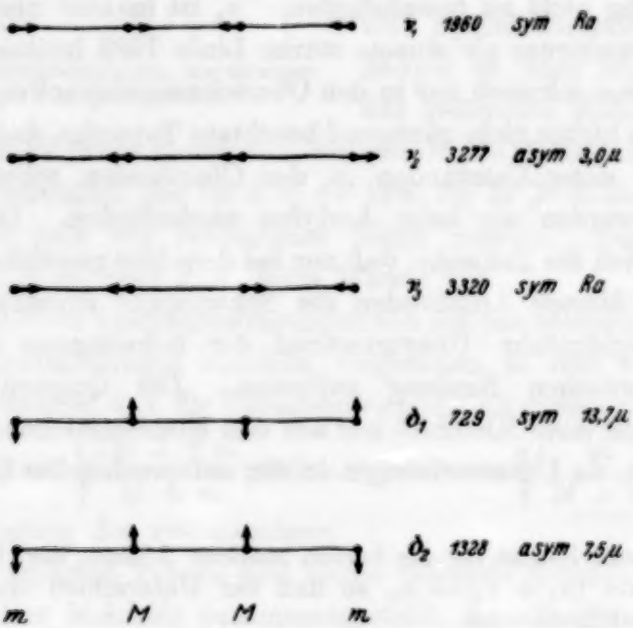


Fig. 2. Eigenschwingungen eines vieratomigen „gestreckten" Moleküls (C_2H_2).

Beim SO_2 sind alle drei Grundfrequenzen im Ramanspektrum** beobachtet worden, ν_1 wieder bei weitem die stärkste Linie. Während sie aber bei den gestreckten Molekülen im Ultrarot als dort inaktive Schwingung

* R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1929.
** R. G. Dickinson und S. S. West, Phys. Rev. **35**, 1126, 1930.

nicht auftritt, ist sie hier einer der stärksten Banden (8,7 μ). Auch das erheblich zu kleine Schwingungsverhältnis 1,17 spricht ebenso wie ein vorhandenes großes Dipolmoment für die gewinkelte Struktur dieses Moleküls. Dieses Beispiel zeigt also, daß wir in der Tat aus den Eigenfrequenzen leicht die Frage beantworten können, ob ein Molekül gestreckt oder gewinkelt ist. Auf die Einordnung sämtlicher gefundener Banden dieser Moleküle, die sich in Ober- und Kombinationsschwingungen der Grundfrequenzen ziemlich zwanglos ergibt, kann hier nicht eingegangen werden.

2. Vieratomige Moleküle (Acetylenspektrum). Wenden wir aber diese Überlegungen jetzt auf die vieratomigen Moleküle an, so erhalten wir zunächst, den beiden Deformationsmöglichkeiten entsprechend, die beiden Querschwingungen (Doppelschwingungen) δ_1 und δ_2 (Fig. 2). δ_1 ist symmetrisch, δ_2 asymmetrisch zur Molekülachse, doch sind beide Schwingungen aktiv. Zur Abschätzung der gegenseitigen Größe genügt es hier, die schwingenden Massen zu berücksichtigen und man erhält dann das Schwingungsverhältnis:

$$\delta_2 : \delta_1 = \sqrt{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2M}} : \sqrt{\frac{2}{M+m}} = \frac{1}{2}\,\frac{M+m}{\sqrt{Mm}}, \tag{3}$$

beim C_2H_2 also 1,88 : 1. Die drei Valenzschwingungen parallel zur Molekülachse sind gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} 2\pi\nu_2 &= \sqrt{k_1\frac{1}{\mu_1}} \\ 2\pi\nu_{1,3} &= \tfrac{1}{2}\left[\left(\frac{k_1}{\mu_1}+\frac{k_2}{\mu_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{k_1}{\mu_1}-\frac{k_2}{\mu_2}\right)^2 + \frac{2k_1k_2}{\mu_2^2}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Hier bedeuten $k_1 = M - m$ Bindungskonstante, $k_2 = M - M$ Bindungskonstante, ferner $1/\mu_1 = 1/m + 1/M$, $1/\mu_2 = 2/M$.

Die erste Schwingung ist asymmetrisch (Fig. 2, ν_2) und daher stark aktiv, das Nichtauftreten der Bindungskonstanten k_2 zeigt an, daß der Abstand der beiden Mittelatome $M - M$ konstant bleibt, diese beiden schwingen also als ein Ganzes gegen die beiden Außenatome. Die Doppellösung enthält zwei *symmetrische* und deshalb *inaktive* Schwingungen. Im Falle des Acetylens ist nun $m \ll M$, außerdem noch $k_1 < k_2$, und wir können daher den Wurzelausdruck bequem durch eine Reihenentwicklung ösen. Man erhält so mit einer Näherung, die hier vollauf genügt:

$$2\pi\nu_1 = \sqrt{k_2\frac{2}{m+M}}, \quad \nu_3 = \sqrt{\nu_2^2 + \nu_1^2\frac{m}{M}}. \tag{5}$$

ν_1 ist die symmetrische C — C-Schwingung, da k_1 nicht darin vorkommt und daher die beiden CH-Radikale gegeneinander schwingen. ν_3 entspricht als zweite C—H-Schwingung dem Schwingungsbild Fig. 2, ν_3. Damit sind die Eigenfrequenzen eines vieratomigen Moleküls charakterisiert. Wir haben demnach beim Acetylen zwei aktive Deformationsschwingungen quer zur Molekülachse zu erwarten im Schwingungsverhältnis 1,88, ferner eine asymmetrische (ν_2) und eine symmetrische (ν_3) CH-Schwingung, die sich nach (5) nur wenig voneinander unterscheiden, schließlich noch eine symmetrische, inaktive C—C-Schwingung (ν_1). Das Auffinden dieser Frequenzen im Spektrum ist nun leicht. Die beiden starken langwelligen Banden bei 13,7 μ und 7,5 μ sind offensichtlich die beiden Deformationsschwingungen, ihr beobachtetes Schwingungsverhältnis ist 1,82, nur unwesentlich kleiner als das berechnete. Für die Querschwingung spricht vor allem auch die in Arbeit I beobachtete geringe Deformation des Trägheitsmomentes durch die Schwingung (7,5 μ zeigt sogar eine Verkleinerung des Trägheitsmomentes an!). Die symmetrische Schwingung 13,7 μ besitzt einen starken Q-Zweig, so daß bei dieser der Übergang J → J erlaubt ist. Da wir den Grundzustand als symmetrisch auffassen können, so fehlt der Q-Zweig also bei den Übergängen symmetrisch → asymmetrisch, d. h. bei 7,5 μ und bei 3,0 μ. Letztere ist die aktive C—H-Schwingung ν_2, während die inaktive ν_3 von Daure bei 3320 cm^{-1} im Ramanspektrum beobachtet wurde; ebenfalls findet sich dort wieder die inaktive Schwingung HC—CH bei $\nu_1 = 1960$. Beide Schwingungen werden wir im Ultrarotspektrum als Kombinationsschwingungen wiederfinden.

Was nun die Deutung der anderen Banden anbelangt, so scheinen die beiden Deformationsschwingungen keine Oberschwingungen zu besitzen, $2\,\delta_1$ müßte am kurzwelligen Ende der 7,5 μ-Bande liegen, wo aber nichts Derartiges beobachtet ist. $2\,\delta_2$ und $3\,\delta_2$ waren in der Gegend von 3,7 μ und 2,5 μ zu suchen, doch scheinen die dort von Levin und Meyer* untersuchten schwachen Banden eine andere Struktur (mit Q-Zweigen) zu besitzen und sind zudem anders besser deutbar. Hingegen dürfte die Oberschwingung der inaktiven Frequenz ν_1 bei 2,5 μ feststellbar sein (nach Levin und Meyer Q-Zweig = 3897,9) auch für $3\,\nu_1$ liegen bei 1,75 μ Andeutungen vor. Da wir in Formel (4) eine Reihenentwicklung angewendet haben und stets die Voraussetzung *kleiner* Schwingungsamplituden machen, so ist das Auftreten durchaus verständlich, als sym. → sym. Übergang dürften die Banden Q-Zweige besitzen wie

* A. Levin und Ch. F. Meyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928.

13,7 μ. Die Oberschwingungen der stark aktiven C—H-Schwingung sind selbstverständlich leicht auffindbar und unsere bei λ 7887 untersuchte Bande ist als 4 ν_2 zwanglos deutbar, aber auch 2 ν_2 und 3 ν_2 sind bei 1,54 und 1,04 μ einwandfrei gemessen worden. Aus den genau festgelegten Werten von $\nu_2 = 3276{,}85$ und $4\,\nu_2 = 12675{,}59$ läßt sich dann das quadratische Glied zu 36,0 berechnen, es ist also $\nu_2 = 3312{,}83\,v - 36{,}0\,v^2$.

Eventuell vorhandene Oberschwingungen von ν_3 lassen sich hingegen schwer feststellen, da sie innerhalb der starken Banden von 2 ν_2 und 3 ν_2 liegen. Nur 4 ν_3 könnte mit unserer schwachen Bande bei λ 7956 identisch sein, Kombinationsschwingungen scheiden hier aus. Unter dieser Annahme erhält man für ν_3 ein größeres quadratisches Glied, nämlich 75 aus $\nu_3 = 3320$ und $4\,\nu_3 = 12564$, $\nu_3 = 3440\,v - 75\,v^2$. Wegen der anderen Deutungsmöglichkeit als Rotationsglied von λ 7887 siehe jedoch Arbeit I. Von den Kombinationsbanden sind hauptsächlich die der aktiven Frequenzen mit den inaktiven zu berücksichtigen, da andere scheinbar nicht oder nur äußerst schwach auftreten. $\nu_1 + \delta_1$ liegt einwandsfrei bei 2,45 μ und ergibt mit dem gemessenen Wert von 2702,2 (Q-Zweig?) aus $\delta_1 = 729{,}3$ für ν_1 den Wert 1973 in recht guter Übereinstimmung mit der Ramaneffektmessung von Daure*. $\nu_1 + \delta_2$ liegt mit 3300 innerhalb der Bande 3,0 μ und ruft dort die in der ersten Arbeit schon erwähnte starke Überlagerung dieser Bande hervor. $\nu_1 + \nu_2$ ist bei 1,90, $\nu_1 + 2\,\nu_2$ bei 1,18 μ auf Grund dieser Voraussagen von Frl. Stansfeld, die die Messungen zwischen 2,5 und 0,9 μ mit einer Schichtdicke von 2 m, aber kleiner Dispersion, daraufhin ausgeführt hat, aufgefunden worden. $\nu_1 + 3\,\nu_2$ gestattet wiederum eine Berechnung von ν_1, denn diese Kombinationsbande ist von uns photographisch bei λ 8622 ausgemessen worden und ergibt für ν_1 den Wert 1979 gegenüber 1973 aus $\nu_1 + \delta_1$. Hierbei sind aber eventuell Kopplungsglieder noch nicht berücksichtigt worden. Die Kombinationsschwingungen von ν_3 sind vertreten zunächst durch $\nu_3 + \delta_1 = 4092{,}0$ (Q-Zweig bei 3,7 μ), was für ν_3 den Wert 3363 ergibt, in leidlicher Übereinstimmung mit der Ramaneffektmessung**.

Als Differenzschwingung $\nu_3 - \delta_1$ möchte ich die Bande 2643,2 (Q-Zweig) ansehen, da mit $E/kT \sim 3{,}5$ bei Zimmertemperatur immerhin etwa 3%

---

* P. Daure, Trans. Faraday Soc. Sept. 1929, S. 827. Nach persönlicher Mitteilung fand Segrè im Acetylen*gas* die Ramanlinie 1980 $\pm$ 5 in bester Übereinstimmung mit unserem Mittelwert 1975.

** Es ist zu berücksichtigen, daß die Messungen von Daure an gelöstem Acetylen vorgenommen worden sind und nicht denselben Grad der Genauigkeit beanspruchen können, wie die Messungen von Levin und Meyer bzw. die vorliegenden von uns.

der Moleküle sich im Schwingungszustand δ_1 befinden können*. Auch hier erhält man für ν_3 fast den gleichen Wert 3372. $\nu_3 + \delta_2$ ist bei 2,13 schwach, aber sicher vertreten, während $\nu_3 + \nu_2$ und $\nu_3 + 2\,\nu_2$ durch Überlagerung der starken Banden $2\,\nu_2$ und $3\,\nu_2$ bei kleiner Dispersion nicht isolierbar sind, für $\nu_3 + 3\,\nu_2$ kommen Anzeichen von schwachen Linienandeutungen in Betracht, die auf der langwelligen Seite von λ 7887 wohl feststellbar, aber nicht meßbar sind. Hiermit sind nun sämtliche in Betracht kommenden Absorptionsbanden des Acetylens aufgefunden worden, und umgekehrt sind auch sämtliche im Ultrarotspektrum gemessenen Banden eingeordnet worden**. Tabelle 2 bringt noch einmal zusammenfassend die eingeordneten Banden.

Ein vollkommenes Analogon zu C_2H_2 sollte das Dicyan sein; auch hier wäre ein gestrecktes Molekül zu erwarten mit ebenso einfacher Feinstruktur, diesmal nur mit einem Verhältnis von 2 : 1 in den wechselnden Intensitäten. Nehmen wir zur Identifizierung der Eigenschwingungen die älteren Messungen von Burmeister, so läßt sich sofort die starke Bande bei 4,65 μ als aktive CN-Schwingung $\nu_2 = 2150$ deuten; die inaktiven Schwingungen stehen noch aus, da Ramaneffektmessungen nicht zu meiner Kenntnis gelangt sind. Deshalb läßt sich die inaktive (NC)—(CN)-Schwingung auch nur aus der Kombinationsbande bei 3,86 μ zu 440 abschätzen, was etwa der zu erwartenden Größenordnung entspricht; die beiden Querschwingungen dürften die Banden 16,07 μ ($\delta_1 = 623$) und 13,5 μ ($\delta_2 = 740$) darstellen.

Da schließlich noch H_2O_2 zu dieser Kategorie von Molekülen gehören dürfte, so wäre hier, wo Ultrarotmessungen kaum zu erwarten sind, eine Ramanspektrumaufnahme besonders wünschenswert, um die inaktive (HO)—(OH) zu ermitteln, deren Größenordnung rund 1000 sein dürfte.

Tabelle 2. Acetylen.

$\delta_1 = 729{,}27$, $\delta_2 = 1328{,}5$, $\nu_1 = 1975$, $\nu_2 = 3312{,}83\,v - 36{,}0\,v^2$, $\nu_3 = 3365$.

$2\nu_1$	3897,9	2,55 μ	$\nu_1 + \delta_1$	2702,2	3,70 μ	$\nu_3 + \delta_1$	4092,0	2,44 μ
$3\nu_1$	?	1,8?	$\nu_1 + \delta_2$	3300	3,0	$\nu_3 - \delta_1$	2643,2	3,78
$2\nu_2$	6481	1,54	$\nu_1 + \nu_2$	5250	1,90	$\nu_3 + \delta_2$	4690	2,14
$3\nu_2$	9614	1,04	$\nu_1 + 2\nu_2$	8455	1,18	$\nu_3 + 3\nu_2$	?	0,783
$4\nu_2$	12 675,59	0,7887	$\nu_1 + 3\nu_2$	11 593	0,8622			

* Die entsprechende Schwingung $\nu_1 - \delta_1$ liegt in der Bande 7,5 μ und ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden.

** Zwischen den beiden „Linien" 2643 und 2702 stellen Levin und Meyer noch zwei weitere, schwächere fest bei 2669 und 2683, doch möchte ich diese für vorgetäuscht halten, hervorgerufen durch gegenseitige Überlagerung der *P*- und *R*-Zweige von 2643 und 2702 (*Q*-Zweige dieser Banden).

Tabelle 3. Äthylen.

$\delta_1 = 949{,}67$, $\delta_2 = 1443{,}9$, $\delta_3 = 1889{,}7$, $\delta_4 = 1623{,}3$ (Ra), $\delta_5 = 424$ (?)
$\nu_1 = 1342{,}4$ (Ra), $\nu_2 = 3107{,}4$, $\nu_3 = 3019{,}3$ (Ra), $\nu_4 = 2988{,}2$, $\nu_5 = 2880{,}1$ (Ra)

$\delta_4 + \delta_5$ (?)	2047,0	4,885 μ	$(\nu_1 + \nu_5) - \delta_1$	3240,3	Ra
$\nu_1 + \nu_5$	4207,9	2,38	$(\delta_4 + \nu_2) - \delta_2$	3272,3	Ra
$\nu_1 + \nu_4$	4324,3	2,31			
$\delta_4 + \nu_5$	4515,5	2.22			
$\delta_4 + \nu_3$	4729,0	2,10			

3. Mehratomige Moleküle (Äthylen). Um die Anwendbarkeit der hier gebrachten Methode der Charakterisierung und Abschätzung von Eigenfrequenzen bei komplizierteren Molekülen zu zeigen, möchte ich zum Schluß

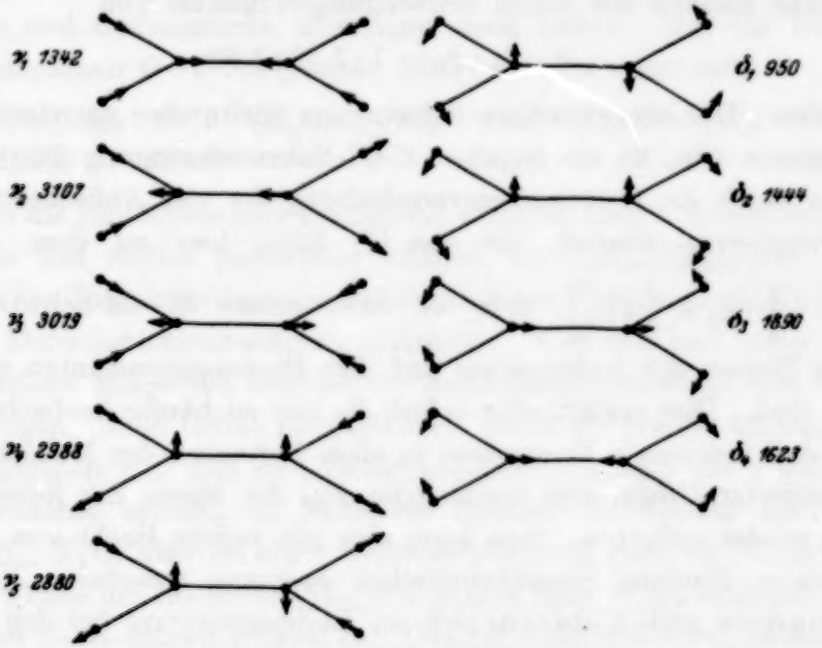


Fig. 3. Eigenschwingungen des Äthylens (C_2H_4).

noch kurz auf das Äthylen eingehen, das vieles mit Acetylen gemeinsam hat und wo ebenfalls durch die Messungen von Levin und Meyer und Dickinson, Dillon und Rasetti das erforderliche Zahlenmaterial vorliegt. Als sechsatomiges Molekül besitzt C_2H_4 zwölf Eigenfrequenzen. Da aber von diesen wiederum zwei Deformationsschwingungen Doppelschwingungen sind, so reduziert sich diese Zahl auf fünf Deformations- und fünf Valenzschwingungen. Fig. 3 bringt die Schwingungsmöglichkeiten, wiederum unter der Voraussetzung von d/k sehr klein. Von den Deformationsschwingungen entsprechen δ_1 und δ_2 unseren beiden Deformationsschwingungen δ_1 und δ_2 beim Acetylen und sollten

auch die gleiche Größenordnung haben. δ_3 kommt neu hinzu und ist in erster Näherung gegeben durch $2\pi\delta_3 = \sqrt{\frac{d}{2H}}$. Die Abschätzungsmethode nach der Größe der schwingenden Massen ergibt also (ohne Berücksichtigung der Winkelung und daher nur roh) das Frequenzverhältnis

$$\delta_1 : \delta_2 : \delta_3 = \sqrt{\frac{2}{(C+2H)}} : \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2H}+\frac{1}{C}\right)} : \sqrt{\frac{1}{2}\frac{1}{2H}} = 1 : 1{,}42 : 1{,}87.$$

Diese drei *aktiven* Frequenzen lassen sich daher leicht im Spektrum bei

$$\delta_1 = 949{,}7, \quad \delta_2 = 1443{,}9, \quad \delta_3 = 1889{,}7$$

als starke Banden mit einem Schwingungsverhältnis von

$$\delta_1 : \delta_2 : \delta_3 = 1 : 1{,}52 : 1{,}99$$

feststellen. Die interessanteste Schwingung dürfte aber die vierte *inaktive* δ_4-Frequenz sein, da sie zu einer C=C-Valenzschwingung führt, hervorgerufen durch die Deformationsverschiebung der vier Außenatome. Eine Näherungsformel ähnlich der von (5) führt hier zu dem Ausdruck $2\pi\delta_4 = \sqrt{\left(k_3 + \frac{1}{2}d\right)\frac{2}{M}}$, d. h. zu einer *reinen* M—M-Schwingung, in der die Massen der Außenatome und ihre Bindungskonstanten nicht enthalten sind. Dies erklärt aber sofort die nur zu häufig beobachtete Tatsache, daß bestimmte Frequenzen in allen Derivaten des Moleküls in fast unveränderter Größe, also unabhängig von der Masse des Substituenten immer wieder auftreten. Man kann also mit vollem Recht von einer der bestimmten Bindung charakteristischen Frequenz sprechen. So fanden z. B. Dadieu und Kohlrausch* im Ramanspektrum bei den Äthylenderivaten $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 und C_2Cl_4 stets eine Frequenz bei rund 1600, die Dickinson, Dillon und Rasetti** im Äthylengas als starke Ramanlinie genauer zu 1623,3 ermittelten. Ihr Schwingungsverhältnis zur ebenfalls inaktiven Valenzschwingung $(H_2C)=(CH_2)$ muß *größer* sein als $\sqrt{\frac{C+2H}{C}} = 1{,}08$. Letztere läßt sich ebenfalls im Ramanspektrum bei 1342,4 ermitteln. Die anderen vier Valenzschwingungen sind typische C—H-Schwingungen, die teils als inaktive im Ramanspektrum auftreten ($\nu_3 = 3019{,}3$,

* A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Ber. d. D. Chem. Ges. **63**, 251, 1930.

** R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

$\nu_5 = 2880{,}1$?), teils als aktive im Ultrarotspektrum leicht festzustellen sind ($\nu_2 = 3107{,}4$ $\nu_4 = 2988{,}2$). Als zehnte und letzte Eigenfrequenz fehlt jetzt nur noch eine Deformationsschwingung, die der Torsion der Wasserstoffatome um die Molekülachse entspricht. Da diese Schwingung infolge der Aufhebung der freien Drehbarkeit durch die Doppelbindung durchaus möglich ist, so wäre ihr Auffinden für die Theorie der Doppelbindung von besonderem Interesse. Vielleicht ist die nicht leicht deutbare Bande bei $4{,}885\,\mu$ als Kombinationsbande mit δ_4 zu deuten; Tabelle 3 bringt den Deutungsversuch einiger Banden, es soll aber im einzelnen nicht darauf eingegangen werden, bis nicht die photographische Untersuchung des Äthylens beendet ist.* Die Methode läßt sich dann noch leicht auf das Äthan anwenden, doch soll hier ebenfalls davon abgesehen werden, besonders da hier einwandfreie und umfangreiche Messungen noch fehlen. Nur ein Vergleich der verschiedenen C—C-Frequenzen dürfte von Interesse sein:

(HC)≡(CH)	1975	$(H_2C)=(CH_2)$	1342	$(H_3C)—(CH_3)$	990
C≡C	(2050)	C=C	1623	C—C	1460

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen, so haben diese Untersuchungen — neben der fast restlos geglückten Analyse des C_2H_2-Spektrums — den Nachweis der Charakterisierungsmöglichkeit einer Eigenfrequenz als Valenz- oder als Deformationsschwingung gebracht. Von den hier untersuchten symmetrischen Molekülen besitzen die dreiatomigen Moleküle *zwei* Valenzschwingungen, deren Größe hauptsächlich durch die jeweils schwingenden Massen gegeben ist, und *eine* Deformationsschwingung, die parallel zur Symmetrieachse erfolgt, im Falle der linearen Anordnung der Atome (CO_2, CS_2, N_2O) aber zu einer Doppelschwingung quer zur Molekülachse wird. Im Falle des linearen C_2H_2 [und analog dazu $(CN)_2$ eventuell H_2O_2] treten *zwei* C—H-Schwingungen, *eine* (HC)≡(CH)- und *zwei* Deformationsschwingungen quer zur Molekülachse auf. Beim C_2H_4 haben wir *vier* (C—H)-Schwingungen, *eine* $(H_2C)=(CH_2)$-Schwingung und fünf Deformationsschwingungen, von denen die eine als reine C=C-Schwingung von der Masse der Außenatome unabhängig ist und bei allen Derivaten, die die C=C-Bindung enthalten, wiederkehrt.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1930.

* Siehe R. M. Badger, Phys. Rev. **35**, 1433, 1930. Nach Vereinbarung wurde von Herrn Badger die Untersuchung von C_2H_4 und C_2H_6, von uns die von C_2H_2 und CH_4 unternommen. Der Zweck dieser Untersuchungen — die spektroskopischen Eigenschaften der vier einfachsten Kohlenwasserstoffe zu ermitteln — dürfte im wesentlichen erfüllt sein. CH_4 zeigt in der Oberbande $\nu = 4$ bei λ 8700 sehr starke Deformationserscheinungen.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Fadenförmige, sichtbare Elektronenstrahlen*.

Von **E. Brüche** unter Mitarbeit von **W. Ende.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Es ist gelungen, langsame, sichtbare Elektronenstrahlen herzustellen, die bei gleichbleibendem geringen Querschnitt über 1 m Länge erreichen. Verschiedene Fälle von magnetischer Ablenkung werden gezeigt und es wird darauf hingewiesen, daß hier Möglichkeiten zu wissenschaftlicher und technischer Anwendung gegeben sind.

Die Versuche des Verfassers, sichtbare, definierte Elektronenstrahlen langsamer Geschwindigkeit (Größenordnung 100 Volt) zu erzeugen, führten nicht durch systematische Arbeit, wie Verkleinern der Blenden, Anwendung besonders gearteter Beschleunigungsfelder usw., sondern durch das zufällige Zusammentreffen einer Reihe von Bedingungen zum Erfolg.

In einem Vakuumgefäß mit Fettschliff (ohne Kühlung) befand sich eine Oxydkathode der von Ende** angegebenen Bauart, mit einem kurzen Zylinderröhrchen (3 mm Durchmesser, 3 mm Tiefe) davor, das gegenüber der Kathode + 100 Volt Spannung hatte. Wie zu erwarten, trat aus dem Röhrchen ein *kegelförmig* auseinanderstrebender Elektronenstrahl, der infolge des Vorhandenseins von Dampfresten zunächst stark, mit abnehmender Entfernung weniger und weniger leuchtete. Bei bestimmter Emissionsstromstärke und bestimmtem Gasdruck verwandelte sich das divergierende Elektronenbündel selbständig in ein fadendünnes, helleuchtendes Gebilde, das bis zum Auftreffen auf die Glaswandung des Gefäßes (5 cm Strahllänge) von gleicher Schärfe blieb. Fig. 1 zeigt den Strahl vor und nach der Verwandlung***.

Durch weitere Versuche, die der Verfasser gemeinsam mit W. Ende durchführte, ist es gelungen, solche Fadenstrahlen weiter zu verfeinern, so daß jetzt Strahlen von $^1/_4$ mm² Querschnitt bei 1 m Länge herstellbar

---

* In einem Beitrag zu dem Buche: Petersen, Forschung und Technik, Springer 1930, hat der Verfasser die erste Übersicht einer Entwicklung gegeben, die die Anwendung dieser Strahlen zur Lösung technischer Probleme zum Gegenstand hat.

** W. Ende, ZS. f. Phys. **56**, 504, 1929.

*** Die beiden Bilder stammen von den ersten Versuchen (Juni 1929) und sind daher, was die Strahlgüte und Aufnahmetechnik betrifft, nicht sehr befriedigend.

sind. Fig. 2 zeigt als Beispiel solcher Strahlen, die leicht photographiert werden können, einen 200 Volt-Strahl im erdfeldfreien Raum.

Später werden wir gemeinsam über die Bedingungen der Entstehung und die Eigentümlichkeiten der Fadenstrahlen berichten. Hier sei nur

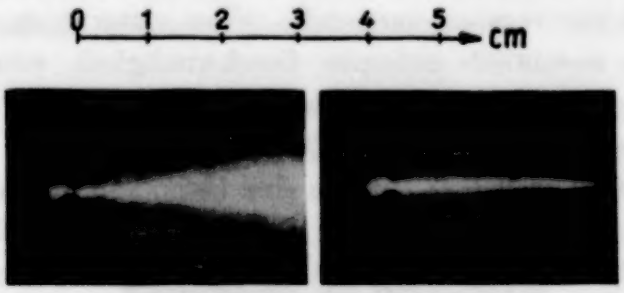


Fig. 1. Spontane Konzentration eines Elektronenbündels bei Erfüllung bestimmter Bedingungen über Gasdruck, Spannung und Emission.

soviel gesagt, daß es sich um eine Erscheinung handelt, die das Vorhandensein von Gas bestimmten kleinen Drucks zur Voraussetzung hat. Die mit dem Elektronendurchgang in der Strahlbahn auftretende Raumladung hält rückwirkend die Strahlelektronen zusammen.

Schon 1920 hat Johnson* Gaskonzentrationen ähnlicher Art beobachtet und sie zur Konstruktion der inzwischen mehrfach nachgeahmten

Fig. 2. Fadenstrahl von 200 Volt Geschwindigkeit im erdfeldfreien Raum.

„gasgefüllten" Oszillographenröhre der Western-Electric angewandt. Weitere Beobachtungen stammen von Buchta**. Allen diesen Versuchen ist gemeinsam, daß „Knotenbildung" beobachtet wird, d. h. daß der Strahl nur an gewissen, periodisch wiederkehrenden Stellen seiner Bahn (bei der Westernröhre z. B. 20 cm) von praktisch punktförmigem Querschnitt ist,

---

* J. B. Johnson, Phys. Rev. **17**, 420, 1920; Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922.

** J. W. Buchta, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 581, 1925.

während er an dazwischen liegenden „Bäuchen" Durchmesser von mehreren Millimetern besitzt.

Unsere Fadenstrahlen *gleichen* Querschnitts stellen gleichsam eine Abart der von Johnson und Buchta untersuchten Gaskonzentrationen dar. Sie sind den Strahlen, die Westphal*, und denen, die Thibaud** herstellte, wohl am engsten verwandt. Von ersteren unterscheiden sie sich durch ihre wesentlich geringere Geschwindigkeit, von letzteren dadurch, daß sie gaskonzentriert sind, während Thibaud zur Konzentration besondere magnetische Spulen benötigte.

In den Fadenstrahlen glaube ich eine besondere Art von Elektronenstrahlen gefunden zu haben, die zur Bearbeitung wissenschaftlicher und technischer Probleme verschiedener Art von Wert sein kann.

Um die Eigentümlichkeiten der Fadenstrahlen und ihre Anwendungsmöglichkeit zu zeigen, seien anschließend noch einige Beispiele für das Verhalten in magnetischen Feldern gegeben.

Ebene Ablenkung eines Elektronenstrahls (soll bedeuten: Bahn des Elektronenstrahls stets in *derselben* Ebene) tritt z. B. auf, wenn man den Strahl in diejenige zwischen den Polen gelegene Symmetrieebene eines Hufeisenmagneten einschließt, die von den Kraftlinien an allen Punkten senkrecht geschnitten wird. Fig. 3 links zeigt diesen Fall, bei dem sich links, im Schatten sichtbar, der Permanent-Hufeisenmagnet befindet mit dem Nordpol vor dem Südpol hinter der Zeichenebene. In sein Feld wurde ein 200 Volt-Strahl eingeschossen. Da der Krümmungsradius eines Elektronenstrahls im magnetischen Felde der Feldstärke umgekehrt proportional ist, kann man dem Bild ohne weiteres ansehen, daß links (nahe dem Magneten) die Feldstärke größer ist als rechts. Man könnte über diese Aussage hinaus auch quantitative Angaben über das Magnetfeld machen, indem man den Krümmungsradius der Elektronenbahn von Punkt zu Punkt graphisch bestimmt. Die Photographie beeinflußter Elektronenstrahlen gibt danach die Möglichkeit, magnetische Felder quantitativ zu erfassen.

Praktisch eben ist auch die Bewegung eines im magnetischen Erdfelde vertikal abgeschossenen Elektronenstrahls, solange man nur das Anfangsstück von einigen 10 cm betrachtet. Die in Wirklichkeit räumliche Bahn des Elektronenstrahls läßt sich in diesem Falle sehr weitgehend durch das Stück des Kreisbogens annähern, der auftreten würde, wenn durch-

* W. Westphal, Ann. d. Phys. **27**, 586, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 223, 1912.

** H. J. Thibaud, Journ. de phys. et le Radium **10**, 161, 1929.

gehend nur die zum Strahl anfänglich senkrechte Horizontalkomponente des Erdfeldes wirkt. Bei einem 200 Volt-Strahl, wie er in Fig. 3 rechts photographiert ist, bedingt das Erdfeld mit seiner Horizontalkomponente von 0,18 Gauß eine Kreisbewegung von 2,7 m Radius mit einer Ablenkungsrichtung nach Osten, wenn der Strahl von unten nach oben verläuft. Da wegen der relativ geringen Steifigkeit langsamer Strahlen das Erdfeld

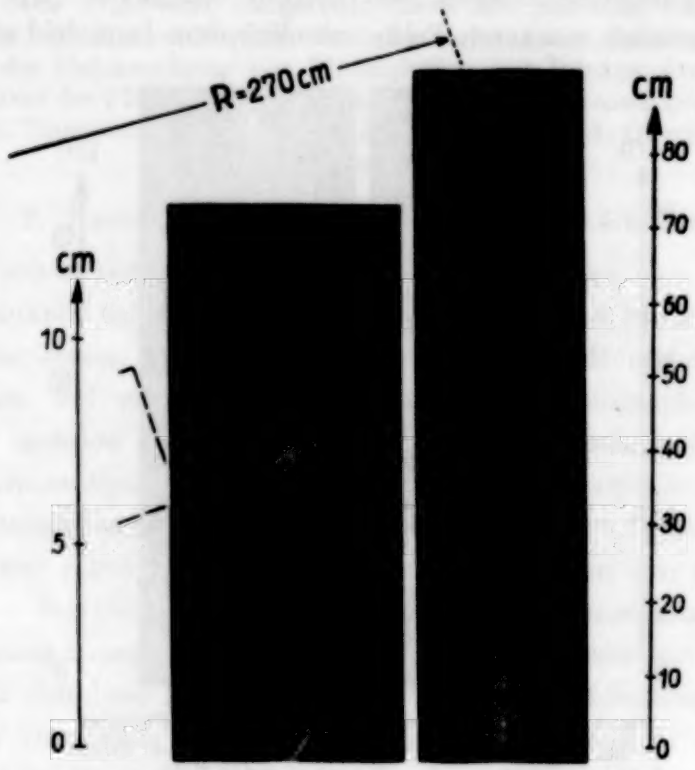


Fig. 3. Ebene Ablenkung von 200 Volt-Strahlen im Felde eines Permanentmagneten. | im Erdfelde (Horizontalkomponente).

auch bei kurzen Strahlen zu merklicher Abkrümmung (20 mm bei 20 cm Strahllänge) ausreicht, kann umgekehrt aus der Richtung und Größe der Strahlablenkung, die sich leicht durch die Bewegung des Strahlendpunktes auf einem Fluoreszenzschirm verfolgen läßt, auch auf Richtung und Größe des Erdfeldes geschlossen werden. Das führt auf ein einfaches Magnetometer und den Elektronenstrahl-Kompaß*.

Räumliche Ablenkung eines Elektronenstrahls (soll bedeuten: Bahn des Elektronenstrahls ist eine Raumkurve) tritt z. B. auf, wenn der Strahl schräg in ein homogenes Feld eingeschossen wird. Er schraubt

* Nach Abschluß der Untersuchungen wird über Einzelheiten der technischen Anwendung von Fadenstrahlen berichtet werden.

sich dann auf einer Wendel, deren Achse in der Feldrichtung liegt, vorwärts. Auch der schon oben betrachtete Fall eines vertikal in das Erdfeld geschossenen 200 Volt-Strahls gehört hierher, wenn wir uns nicht auf das nahezu vertikal verlaufende Anfangsstück der beschriebenen Kurve beschränken, sondern den gesamten Strahlverlauf betrachten. Im Erdfeld beschreibt der Strahl dann eine Schraubenlinie von 80 cm Zylinderdurchmesser und 590 cm Ganghöhe. Die Ablenkung in einem wesentlich stärkeren Felde, nämlich dem Innenfeld einer Strom-

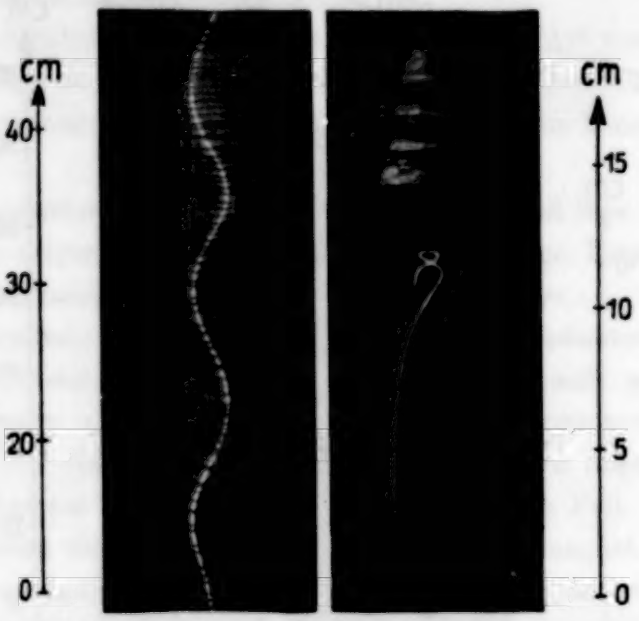


Fig. 4. Räumliche Ablenkung von 200 Volt-Strahlen im Innenfelde einer Spule. | im divergierenden Felde eines Pols.

spule*, deren Achse in der Papierebene liegt, zeigt Fig. 4 links. In der Projektion erscheint die Schraubenlinie als Sinuslinie.

Eine komplizierte räumliche Bewegung macht der Elektronenstrahl, wenn er durch ein inhomogenes Feld beeinflußt wird. Schießt man ihn z. B. mit geringer Neigung in das konvergierende Kraftfeld eines Pols ein, so bewegt er sich nach Poincarés** Rechnungen auf einem Kegelmantel und kehrt nach Annäherung an den magnetischen Pol schließlich wieder um. Ein derartiger Fall ist in Fig. 4 rechts photographisch festgehalten. Daß hier Möglichkeiten gegeben sind, die Störmersche Nordlichttheorie zu verwirklichen, bedarf nur der Erwähnung.

* Die Windungen sind als vertikale Striche erkennbar.
** M. Poincaré, C. R. **123**, 930, 1896.

Untersuchungen über die Struktur organischer Flüssigkeiten im Inneren und an der Oberfläche.

Von **J. J. Trillat** in Paris.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1930.)

Es werden neue Ergebnisse mitgeteilt, deren Art aus dem folgenden Inhalt ersichtlich ist: 1. Kurzer Bericht über die vorhandenen Arbeiten. 2. Fehlerquellen bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. I. Teil: Innere Struktur der Flüssigkeiten. 1. Untersuchung der kleinen intermolekularen Abstände. 2. Untersuchung der großen Abstände. II. Teil: Oberflächenstruktur der Flüssigkeiten.

1. Kurzer Bericht über die vorhandenen Arbeiten.

Es ist schon seit langem bekannt, daß, wenn man eine kleine Menge einer Flüssigkeit, sei sie organisch oder nicht, in den Strahlengang eines monochromatischen durch einen Spalt begrenzten Röntgenstrahlbündels bringt, man auf einer dahinter aufgestellten photographischen Platte einen oder mehrere mehr oder weniger scharfe Schwärzungsringe erhält, die den Durchstoßpunkt des Primärstrahls zum Mittelpunkt haben. Die exakte Deutung dieser Aufnahmen ist zurzeit noch nicht vollständig gelungen; man kann nur sagen, daß nach den neuesten Arbeiten von Debye* über die Struktur der Gase der intensivste Ring aller Wahrscheinlichkeit nach durch Streuung zwischen den Molekülen entsteht. Als erster hat Debierne** gezeigt, daß sich diese Erscheinung als Streuung an Molekülen deuten läßt, die Kugeln verglichen werden, die übereinander hinrollen: Benutzt man die Braggsche Formel, die auch bei der Streuung der Kristalle verwendet wird,

$$\lambda = 2\,d \sin \Theta$$

(λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlen, Θ = Glanzwinkel), so findet man einen Wert d, der den mittleren Molekülabstand oder angenäherter den mittleren Moleküldurchmesser darstellt.

Es ist klar, daß diese Deutung nur dann gelten kann, wenn es sich um kugelförmige oder fast kugelförmige Moleküle handelt, wie z. B. das Quecksilber***. Betrachtet man aber länglich geformte Moleküle, wie man sie in den aliphatischen Reihen antrifft (Fettsäuren, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Triglyceride usw.), so findet man, daß sich dieses Bild in dem

---

* P. Debye, Phys. ZS. **31**, 419—428, 1930.

** A. Debierne, C. R. **173**, 140, 1921.

*** Siehe auch die Arbeit von A. Mark, Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen. ZS. f. Phys. **54**, 505—510, 1929.

Maße, in dem die Kohlenstoffkette länger wird, immer stärker von der Wirklichkeit entfernt.

A priori sollte man dann das Auftreten eines Ringes erwarten, der dem mittleren Abstand der Moleküle längs ihrer Breite und eines anderen, der ihrem Abstand in ihrer Längsrichtung entspricht, das heißt, grob gesprochen, der mittleren Dicke und der Länge dieser Moleküle. Experimentell findet man auf den Aufnahmen einen sehr intensiven Ring großen Durchmessers, der daher kleinen Abständen (Dicke der Moleküle) entspricht; Katz*, Stewart, Skinner und Morrow** haben neuerdings gezeigt, daß auch ein sehr schwacher Ring mit kleinem Durchmesser auftritt, der großen Abständen entspricht (Länge der Moleküle): außerdem wird der Durchmesser dieses Ringes in dem Maße kleiner, in dem die Kette länger wird, das heißt also, daß die entsprechenden Abstände regelmäßig mit der Zahl der Kohlenstoffatome wachsen, während dagegen der andere Ring, der der Breite des Moleküls entspricht, merklich konstanten Durchmesser behält, unabhängig von der Länge der Kette.

Nun weiß man auch aus anderen Messungen (spektrographische Untersuchung der festen Fettsäuren und — Alkohole — Ausbreitung in monomolekularer Schicht), daß dies genau dem entspricht, was in Wirklichkeit auftritt: in diesen Verbindungen ändert sich der Querschnitt des Moleküls nicht, wenn die Länge durch Hinzufügen weiterer Kohlenstoffatome wächst. Ebenso weiß man, daß diese Moleküle aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, die in regelmäßigem Zick-Zack aneinander gehängt sind.

Die Untersuchung der langen Moleküle erscheint daher besonders interessant, und darum ist sie von zahlreichen Forschern in Angriff genommen worden. Nachdem diese sehr kurze Zusammenfassung die ganz allgemeinen Gedankengänge zur Frage geben sollte, wollen wir jetzt in aller Kürze auf die in der Hauptsache benutzten Versuchsanordnungen eingehen.

Katz* ist so vorgegangen, daß er die Flüssigkeiten in sehr dünne Glas- oder Celluloidröhrchen einschloß; diese befanden sich am Ende einer Blende, die ein kreisförmiges Röntgenstrahlbündel ausblendete: die Röntgenstrahlen stammen von einer zerlegbaren Haddingröhre, die photographische Platte befand sich einige Zentimeter hinter der untersuchten Flüssigkeit.

---

* J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. 1928, S. 329—340; ZS. f. Phys. **45**, 97—113, 1927; ebenda **46**, 392—405, 1928.

** G. W. Stewart, R. M. Morrow, E. W. Skinner, Phys. Rev. **29**, 919, 1927; **31**, 1, 10, 153, 174, 1928; **33**, 889, 1929; Rev. of Modern. Phys. **2**, Nr. 1, Jan. 1930.

Neuerdings haben Stewart, Morrow und Skinner* diese Versuche unter Verwendung der K-Strahlung des Molybdäns wiederholt: Die Substanz befand sich in Trögen von ziemlich beträchtlicher Dicke, um den maximalen Streuungseffekt auszunutzen (optimale Dicke $= 1/\mu$, wo μ den Absorptionskoeffizienten bedeutet). An Stelle der photographischen Methode haben diese Forscher eine Ionisationskammer, die um das Präparat drehbar war, benutzt: die Intensität des Ionisationsstroms in Abhängigkeit vom Winkel zeigt charakteristische Maxima. Die intensivsten werden der Moleküldicke zugeschrieben, die schwächsten der Moleküllänge.

Auch andere Forscher sind an das Problem herangegangen; unter ihnen seien im wesentlichen Sogani**, Krishnamurti***, Prins**** u. a. erwähnt, die wie Katz die photographische Methode benutzt haben.

Die folgende Tabelle faßt die gefundenen Ergebnisse für das Beispiel der Fettsäuren zusammen (Tabelle 1). Hier bedeutet d_1 den nach der Braggschen Formel berechneten Molekülabstand, wie er sich aus dem intensiven Ring mit dem großen Durchmesser (Dicke der Moleküle) ergibt; d_2 ist der dem engeren Ring entsprechende Molekülabstand, der der Länge der Moleküle zugeordnet wird.

Tabelle 1.

Fettsäure	Zahl der C-Atome	d_1 in Å (äußerer Ring)			d_2 in Å (innerer Ring)		
		Sogani	Katz	Stewart	Katz	Stewart	Prins
Ameisensäure . .	1	3,91	3,7	3,65		5,2	
Essigsäure . . .	2	4,4	4,1	4,17		5,9	
Propionsäure . .	3		4,4	4,39	8,5	6,0	
Buttersäure . . .	4	4,82	4,6	4,64	9,2	8,5	
Valeriansäure . .	5		4,5	4,54	12,2	10,2	
Capronsäure . .	6		4,5	4,64	12,4	12,8	
Oenanthsäure . .	7		4,5	4,54	14,5	14,5	
Caprylsäure . .	8			4,54		17,0	
Pelargonsäure . .	9			4,54		18,4	15
Caprinsäure . .	10			4,54		20,3	
Undecansäure . .	11			4,54		22,0	19
Laurinsäure . .	12	4,90					19
Palmitinsäure . .	16	4,82					

Bei Durchsicht dieser Tabelle zeigt sich, daß die verschiedenen Beobachter ziemlich unterschiedliche Werte für die langen Identitätsperioden

* Siehe Fußnote ** auf S. 192.

** C. M. Sogani, Ind. Journ. of Phys. **1**, Nr. 4, 1927.

*** P. Krishnamurti, ebenda, 15. Oktober 1928; 30. November 1928; 15. Dezember 1928; 15. Februar 1929; 1. Mai 1929.

**** J. A. Prins, ZS. f. Phys. **56**, 617, 1929.

finden, andererseits wurde das Auftreten des inneren Ringes nicht immer beobachtet (Sogani). Der erste dieser beiden Ringe (d_1), der sich nur sehr wenig mit der Zahl der Kohlenstoffatome ändert, kann der mittleren Dicke des als längliches Stäbchen gedachten Moleküls zugeordnet werden; der zweite (d_2) ändert sich mit der Zahl der Kohlenstoffatome und wird zur Länge der Kette in Beziehung stehen; die Ähnlichkeit mit den Beobachtungen an diesen selben Säuren im festen und gerichteten Zustand erscheint in der Tat erstaunlich.

2. Fehlerquellen bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir eine gewisse Anzahl von Substanzen (Fettsäuren, Triglyceride, Alkohole, Kohlenwasserstoffe) im flüssigen Zustand untersucht, wobei wir uns bemüht haben, möglichst vollständige Reihen zu benutzen, was wegen der Seltenheit einiger dieser reinen Stoffe nicht ohne große Schwierigkeiten möglich war.

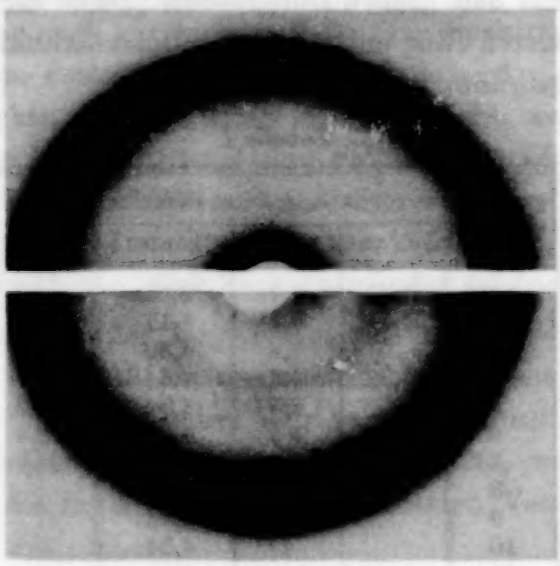


Fig. 1.
Alkohol C_{16}: 1 mm (oben) und 5 mm (unten) Schichtdicke. Spannung 30 Kilovolt.

Wir benutzten die photographische Methode, die uns der Ionisationsmethode überlegen schien. Ferner sind die Flüssigkeiten immer in kleine Glas- oder Celluloidröhrchen eingeschlossen, oder aber in Trögen, die etwa durch dünne Glimmerplättchen abgeschlossen sind. Es besteht immer die Möglichkeit, daß diese Gefäße in die Deutung dieser Aufnahmen Schwierigkeiten bringen können, da sie einen eigenen Streuring nahe den gesuchten verursachen können. Man muß daher notwendigerweise diese

erste Fehlerquelle auszuschließen suchen, was übrigens die Mehrzahl der oben zitierten Verfasser auch getan hat.

Eine weitere außerordentlich wichtige Fehlerquelle bildet der Einfluß der Schichtdicke der durchstrahlten Flüssigkeit. In der Tat haben wir im Laufe dieser Untersuchungen gefunden, daß mit wachsender Schichtdicke der durchstrahlten Flüssigkeit eine Filtration des von der Röhre emittierten kontinuierlichen Grundes eintritt. Diese Filterung macht sich durch das Auftreten eines zweiten sehr wohl definierten Ringes bemerkbar (Fig. 1), der schließlich bei hinreichender Flüssigkeitsdicke und einer bestimmten Röhrenspannung allein übrig bleibt, während der von der normalen Streuung des monochromatischen Strahls herrührende Ring fast völlig fehlt. Ich habe diese Erscheinung zusammen mit J. Thibaud* untersucht; da diese Untersuchungen anderweitig veröffentlicht sind, wollen wir hier nicht näher darauf eingehen, sondern nur darauf aufmerksam machen, daß man keinesfalls eine maximale Flüssigkeitsdicke von 1 mm für die Kupfer-*K*-Strahlung, die von einer mit 20000 bis 40000 Volt betriebenen Röhre kommt, überschreiten darf.

3. Versuchsanordnung.

Wir haben Aufnahmen von Flüssigkeiten untersucht und verglichen, die einerseits durch Durchstrahlung, andererseits durch Reflektion an der freien Oberfläche gewonnen waren.

1. Durchstrahlung. Um durch die Wände eines die Flüssigkeit enthaltenden Troges nicht gestört zu werden, bin ich folgendermaßen vorgegangen: die Flüssigkeit wird mittels einer Pipette in ein Loch von 1 bis 2 mm Durchmesser in einer 0,7 mm dicken Hartgummi- oder Nickelscheibe gebracht. Infolge der Kapillarkräfte erfüllen die untersuchten Substanzen dieses Loch und halten sich lange darin, besonders, wenn sie nur wenig flüchtig sind; außerdem kann man leicht im Laufe der Bestrahlung das Loch aufs neue füllen (Fig. 2).

Der Apparat befindet sich vor einer Blende von 1 mm oder 0,5 mm Durchmesser, die einen kreisförmigen Röntgenstrahl ausblendet. Wir haben ihn an einem Reiter auf der mit einer Skale versehenen Spektrographenbank befestigt, damit die verschiedenen untersuchten Substanzen immer an dieselbe Stelle gebracht werden können.

Für solche Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, ist die Anordnung mit einem elektrischen Widerstand versehen, der den Körper zum Schmelzen bringt und ihn während der Belichtungszeit flüssig erhält.

---

* J. J. Trillat und J. Thibaud, ZS. f. Phys. **61**, 816—836, 1930.

Als Röhre wurde eine Siemenssche Phönixröhre mit Lindemannfenster und wassergekühlter Kupferantikathode benutzt, die bei einer konstanten Spannung von 27500 Volt mit 10 mA betrieben wurde. Unter diesen Bedingungen haben die Belichtungszeiten die Größenordnung einer Stunde.

Um den Primärstrahlverlauf genau ausmessen zu können, haben wir Aufnahmen in zwei verschiedenen Entfernungen gemacht. Die Messung

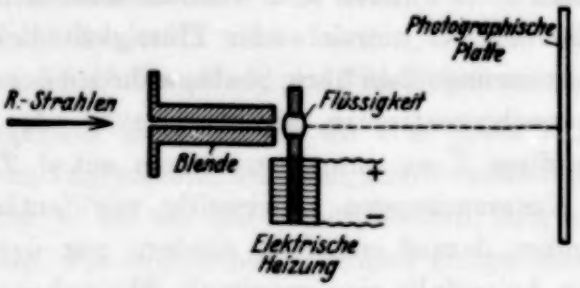


Fig. 2.

des Durchmessers geschieht entweder durch direktes Ausmessen auf der Platte oder durch Mikrophotometrieren; die Ergebnisse der beiden Methoden sind übrigens vergleichbar.

Um festzustellen, daß der kontinuierliche Untergrund bestimmt nicht stört, bringt man außerdem auf dem Film ein Aluminiumband von 0,5 mm Dicke an, das die K_α-Strahlung völlig absorbiert und den durchdringenden Teil des kontinuierlichen Grundes durchläßt, wobei die Kupfer-K_β-Linie vermittels eines dünnen Nickelfilters entfernt wird. Berücksichtigt man alle diese Bedingungen, so erhält man sehr saubere Streuungsringe (Fig. 1, oben), die sicherlich nur von der Flüssigkeit und der Kupfer-K_α-Linie stammen, ohne irgendeinen störenden Einfluß des kontinuierlichen Grundes, der Absorption in der Flüssigkeit und der Gefäßwände*.

Einige Aufnahmen sind auch mit rein monochromatischer Strahlung gemacht worden, die durch Reflektion der Cu-K_α-Linie an einem Steinsalzkristall erhalten war. Die Abmessungen stimmten völlig mit den unter den oben beschriebenen Bedingungen gemachten überein.

2. Reflexion. Zur Untersuchung der Oberflächen habe ich die Methode des aufsitzenden Tropfens benutzt**. Die flüssige oder geschmolzene Substanz wird auf ein kleines Tischchen von 7 mm Durchmesser gebracht,

---

* Vgl. für Einzelheiten: J. Thibaud und J. J. Trillat, C. R. 4. und 25. November 1929 und ZS. f. Phys. **61**, 816, 836, 1930.

** J. J. Trillat, Journ. de phys. et le Radium **10**, 32—43, 1929.

wobei der erhaltene Tropfen eine mehr oder minder stark gekrümmte Oberfläche hat, je nach der Oberflächenspannung. Man bringt diesen Tropfen (vgl. Fig. 3) in den Strahlengang der durch einen Spalt ausgeblendeten Röntgenstrahlen; dieser Strahl ist 1 mm dick und ungefähr 5 mm breit. Wegen der Krümmung der Oberfläche hat man so automatisch eine Reihe von Einfallswinkeln zwischen 0^0 und dem Wert des Randwinkels; tritt also Orientierung an der Oberfläche und Bildung von ihr parallelen reflektierenden Ebenen ein, so hat man automatisch ohne Bewegung des Apparats

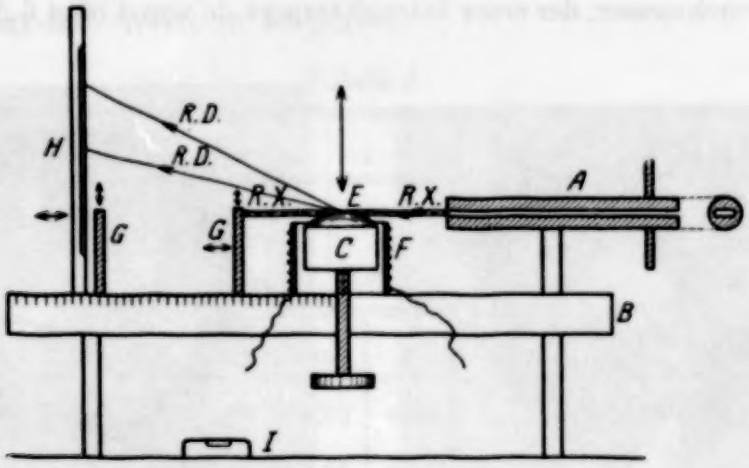


Fig. 3.

A: Blende mit horizontalem Spalt. *B*: Bank, auf der die einzelnen Apparatteile verschiebbar sind. *C*: Tischchen (aus Fe, Cu, Hartgummi usw.) mit variablen Durchmessern, je nach Verwendung, vertikal verschiebbar. *E*: Untersuchter Tropfen. *F*: Elektrischer Widerstandsofen. *G G*: Bleischirme zum Abfangen des Primärstrahls (vertikal und horizontal beweglich). *H*: Justierbarer Filmhalter. *I*: Libelle. *R.X.*: Primäre Röntgenstrahlen. *R.D.*: Gestreute Röntgenstrahlen.

diejenigen Winkel zur Verfügung, die für den Drehkristallaufnahmen analoge Aufnahmen nötig sind. Ich habe dies in früheren Arbeiten gezeigt*.

Wohl verstanden treten gleichzeitig Durchstrahlungsbilder auf, die durch volle Kreisringe charakterisiert sind. Da die Flüssigkeitsdicke im unteren Teil des Strahls ziemlich beträchtlich sein kann (einige Millimeter), so bemerkt man das Auftreten eines zweiten Ringes, der durch die Filterung des kontinuierlichen Untergrundes entsteht. Dieser Ring unterscheidet sich dadurch von dem oder den vorhergehenden, daß er durch durchdringendere Strahlen gebildet wird, als die Kupfer-*K*-Strahlung; man kann ihn also sofort vermittels eines Aluminiumschirmes von 0,5 mm Dicke vor dem Film erkennen.

---

* Siehe Fußnote ** auf S. 196.

Im ersten Teil werden wir die innere Struktur der Flüssigkeiten im durchfallenden Licht, in einem zweiten Teil die Oberflächenstruktur im reflektierten Licht untersuchen.

I. Teil. Innere Struktur der Flüssigkeiten.

Unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen, die so gewählt waren, daß die oben erwähnten Fehlerquellen so weitgehend als möglich ausgeschaltet waren, haben wir die folgenden Ergebnisse erhalten:

1. In allen Fällen beobachtet man einen sehr intensiven Ring von großem Durchmesser, der einer Intensitätsperiode von 4 bis 4,6 Å entspricht.

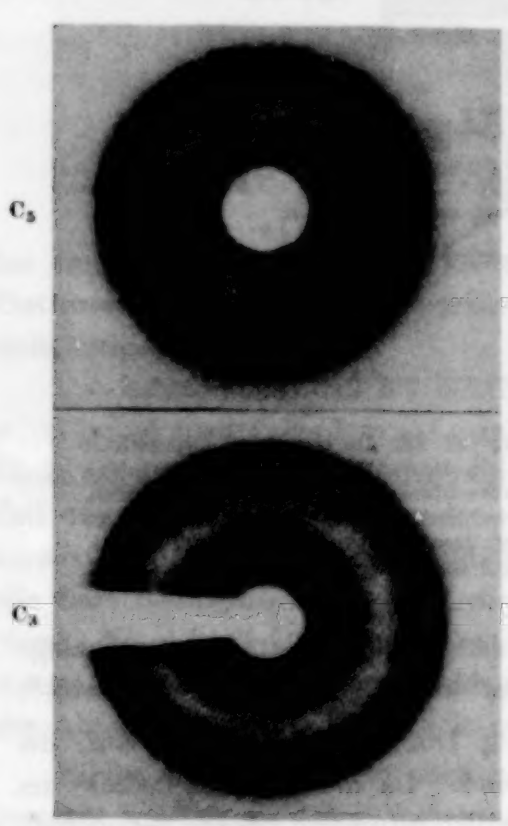


Fig. 4.

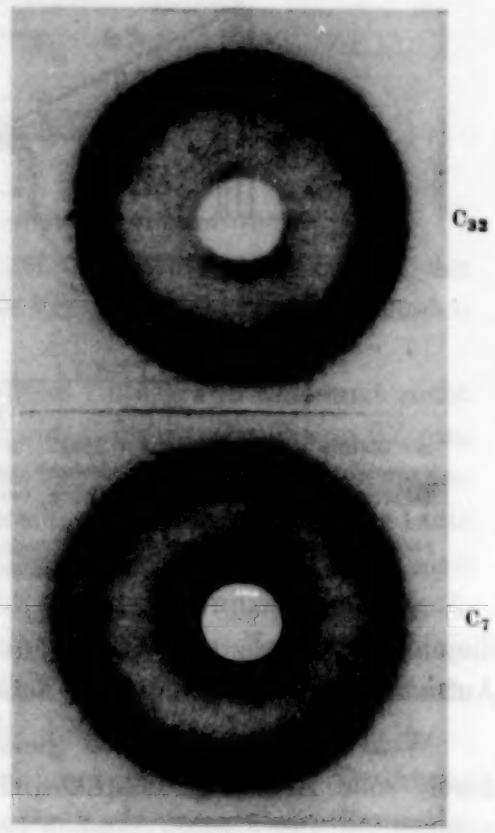


Fig. 5.

2. Der innere, mit der Zahl der Kohlenstoffatome veränderliche Ring, der von Stewart, Morrow und Katz angegeben wird, wurde nur bei den ersten Gliedern der Fettsäure- und Alkoholreihe beobachtet. Seine Intensität nimmt mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome ab und verschwindet selbst bei langen Belichtungszeiten von etwa sechs Kohlenstoffatomen an praktisch vollständig. Dagegen findet man bei allen Gliedern eine allgemeine Schwärzung, die sich bis zum Durchstoßpunkt erstreckt.

Der roh gemessene Durchmesser dieser Schwärzung ist mit der Zahl der Kohlenstoffatome veränderlich. Wir schreiben diese Erscheinung der Assoziation von Molekülen zu (vgl. Fig. 4 und 5, Säuren mit C_3, C_5, C_7 und C_{32}).

1. Untersuchung der kleinen intermolekularen Abstände (starker Ring von großem Durchmesser).

Die kleinen Abstände, die nach der Formel $\lambda = 2\,d \sin \Theta$ berechnet sind, entsprechen dem intensiven Ring großen Durchmessers. Die folgende Tabelle bringt ihre Werte in Ångström:

Tabelle 2.

Zahl der Kohlenstoffatome	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Säuren		4,1	4,35	4,40		4,45	4,45	4,45	4,50	4,55
Alkohole	3,7	4,1	4,40	4,42	4,50			4,50	4,50	4,51
Triglyceride . . .				4,50		4,55		4,60		4,63

Zahl der Kohlenstoffatome	11	12	14	16	18	22	27	31	32
Säuren		4,60	4,62	4,65	4,65	4,70	4,70	4,72	4,75
Alkohole	4,52	4,52							
Triglyceride . . .		4,65	4,65	4,65	4,66				

Man sieht aus dieser Tabelle, ebenso wie aus der folgenden Kurve (Fig. 6), daß die gefundenen Abstände praktisch konstant sind, außer für die ersten Glieder, wo man eine Abweichung findet. Da ihre Größe genau die gleiche ist, wie die Querdurchmesser der Moleküle, die sich durch röntgenographische Untersuchung der kristallisierten Körper ergeben haben, ebenso wie aus den Methoden der Ausbreitung in dünnen Schichten, so wird man zu der Überzeugung geführt, daß es sich wirklich um den Querschnitt der Moleküle handelt, die als prismatische Stäbchen angesehen werden.

Dies wird durch den Umstand bestätigt, daß dieser Abstand für die ersten Glieder der Reihen sehr schwach mit der Zahl der Kohlenstoffatome zunimmt, um dann merklich konstant zu werden (vgl. Fig. 4 und 5), was schon von Katz, Stewart und Morrow bemerkt worden ist. Unter diesem Gesichtspunkt ist ein Vergleich mit den von Shearer und Müller*, Gibbs** und mir selbst*** an denselben Stoffen im festen Zustand

* G. Shearer und Müller, Journ. Chem. Soc. **123**, 3152, 1923; **127**, 591, 1925.

** R. E. Gibbs, ebenda **125**, Dezember 1924.

*** J. J. Trillat, Ann. de phys. (10) **6**, 1—101, Juli/August 1926.

erhaltenen Ergebnissen interessant. Man weiß in der Tat, daß außer großen Identitätsabständen, die sich regelmäßig mit der Zahl der Kohlenstoffatome ändern, auf den Aufnahmen von auf Glas geschmolzenen oder gepreßten Fettsäuren eine Reihe von Streifen auftreten, die kleinen Netzabständen entsprechen. Diese kleinen Abstände sind von der gleichen Größenordnung, wie die für die Flüssigkeiten erhaltenen, wenn sie auch immer etwas kleiner sind; auch hier beobachtet man eine schwache Änderung mit der Zahl der Kohlenstoffatome nur für die ersten Glieder der Reihe.

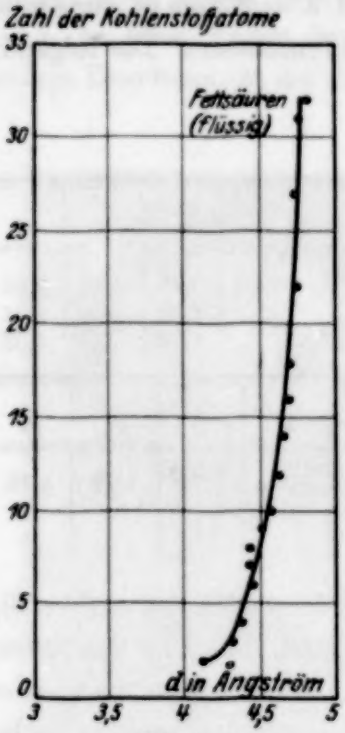


Fig. 6.
Veränderlichkeit der kleinen intermolekularen Abstände in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome.

Es erscheint daher ganz logisch, den auf den Aufnahmen der flüssigen Fettsäuren beobachteten intensiven Ring der vom Molekül beanspruchten mittleren Dicke zuzuschreiben. Dies wird noch durch die Messungen von Adam* an monomolekularen Flüssigkeitsschichten im Gleichgewicht mit Wasser bestätigt; er fand hierbei eine Moleküldicke von etwa 4,6 Å. Der Umstand, daß die im flüssigen Zustand beobachtete Dicke etwas größer ist als die, die sich aus den Röntgenogrammen der kristallisierten Substanzen ergibt, erklärt sich durch die Bemerkung, daß im flüssigen Zustand wegen der Wärmebewegung der mittlere Abstand der Moleküle etwas größer ist als im festen Körper (vgl. Fig. 7).

Jedenfalls scheint es so, als ob die Form dieser Moleküle im flüssigen Zustand der einem Stäbchen ziemlich ähnlich ist. Denn wie Katz es ausdrückt, wenn diese Moleküle sich „schlangenähnlich" biegen und falten könnten, so könnte der Wert für d_1 nicht so wohldefiniert sein. Der flüssige Zustand bildet also einen gewissen „Anklang" des festen, wie wir schon früher bei der Untersuchung der Oberflächenorientierung nach der Methode des aufsitzenden Tropfens (l. c.) bemerkt haben.

2. *Untersuchung der großen Abstände* d_2.

Wie wir schon oben erwähnten, haben wir, von den ersten Gliedern abgesehen, unter unseren Versuchsbedingungen keinen inneren Ring ge-

* Nch. N. K. Adam, Proc. Roy. Soc. **101**, 452, 1922; **110**, 1925; **117**, 1928; **119**, 1928; **120**, 1928.

funden, dessen mit der Zahl der Kohlenstoffatome veränderlicher Durchmesser der Länge des Moleküls zugeschrieben werden könnte, und zwar unabhängig von der Belichtungsdauer. Die vollständige Untersuchung (J. J. Trillat u. J. Thibaud l. c.) der Filterungserscheinungen des kontinuierlichen Grundes hat gezeigt, daß sie von der Bildung eines deutlichen

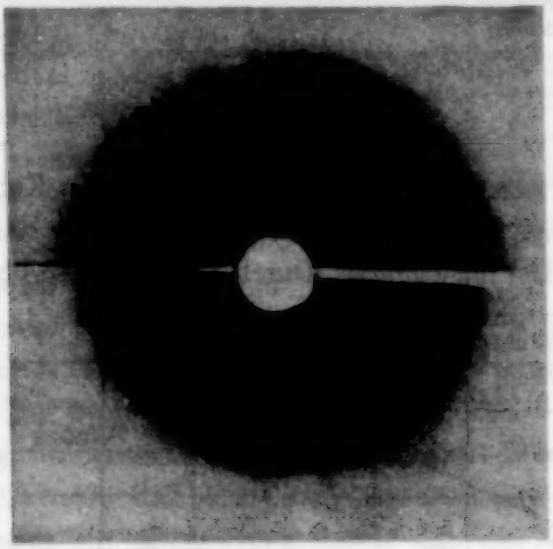


Fig. 7.

Ringes begleitet waren, der in der Nähe desjenigen lag, den man beobachten müßte, wenn eine Streuung durch die Enden der langen Moleküle aufträte; hieraus ergibt sich eine Unsicherheit der Messung, wenn diese nicht von den oben umschriebenen Vorsichtsmaßregeln begleitet wird*. Selbst angenommen, daß diese Vorsichtsmaßregeln eingehalten worden wären, so scheint der Gedanke nicht unmöglich, daß ein zylinderförmiges Gefäß radiale Orientierung der Moleküle herbeiführen kann, während bei unserer Anordnung die Moleküle in der Hauptsache parallel zum Strahlenbündel orientiert sind, wodurch das Auftreten einer Identitätsperiode, die der Länge der Moleküle entspricht, unwahrscheinlich wird, wie ich es seinerzeit schon mit flüssigem, ölsaurem Blei beobachtet habe.

Der innere Ring wurde nur bei den niederen Säuren und Alkoholen (C_1, C_2, C_3, C_4, C_5) beobachtet, das heißt gerade bei denjenigen, deren

* Wenn man K-Molybdänstrahlung (Stewart, Morrow, Skinner) anwendet, wird dieser Übelstand abgeschwächt, wegen der kürzeren Wellenlänge dieser Strahlung, die sich der maximalen Wellenlänge der Bremsstrahlung nähert. Aber dann ist der innere Ring sehr nahe dem Primärstrahl und schwer zu messen.

Form noch schwach unsymmetrisch ist, und die außerdem die größten Absorptionskoeffizienten haben.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt und werden durch die Kurven der Fig. 8 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Anzahl der Kohlenstoffatome	1	2	3	4	5
Säuren	5 Å	5,7	6,0	8,3	
Alkohole	6,3	7,9	9,6	10,3	10,9

Dagegen hat sich in allen Fällen (außer bei den Kohlenwasserstoffen) ein Schleier oder eine Schwärzung gezeigt, die bis in die Nähe des Durchstoßpunktes reicht. Der *angenäherte* Durchmesser dieser Schwärzung ändert

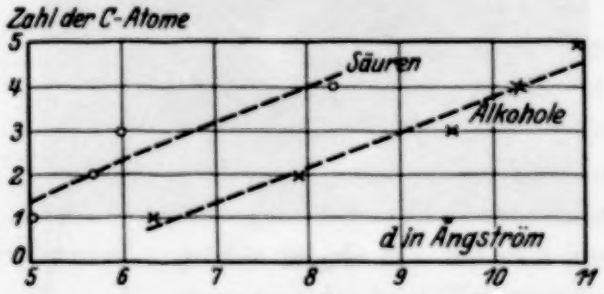


Fig. 8.
Veränderlichkeit des Durchmessers des inneren Ringes (ausgedrückt in Å) in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome.

sich in sehr deutlicher Weise mit der Zahl der Kohlenstoffatome; Tabelle 4 gibt einen Anhalt für die mit der Braggschen Formel gefundenen Abstände (wobei der Durchmesser der Schwärzung als Variable genommen ist). Die Messungen beziehen sich nur auf diejenigen Glieder der Reihen, für die der innere Ring nicht beobachtet wird, da durch ihn das Ausmessen dieser Schwärzung zu unsicher wird. (Vgl. auch die Fig. 4 und 5.)

Bei den Triglyceriden war die Schwärzung zu schwach, um ausgemessen werden zu können. Die gefundenen Werte (Fig. 9) liegen annähernd auf geraden Linien, sie sind merklich kleiner als die Werte, die man nach den Messungen im festen Zustand erwarten sollte. Das erklärt sich aber leicht dadurch, daß der äußerste Rand der Schwärzung gemessen wurde und

Tabelle 4.

Anzahl der Kohlenstoffatome	6	7	8	9	10	11	12	14
Säuren	11,2	12,2	13,3	14,0	13,8		15,4	19,8
Alkohole				15,3	16,1	17,1	17,6	

nicht die Lage eines Maximums. Der Zuwachs pro Kohlenstoffatom beträgt 1 bis 1,1 Å; er bezieht sich daher zweifellos auf einzelne Moleküle, da, wie man weiß, der Zuwachs für zwei assoziierte Moleküle die Größenordnung von 2 Å hat.

Das Auftreten dieser kontinuierlichen Schwärzung, die sich zum Durchstoßpunkt hin erstreckt, deutet darauf hin, daß eine kontinuierliche Reihe von Abständen vorhanden ist, ausgehend von einem in der Tabelle gegebenen Grenzwert bis zu wesentlich größeren Abständen, die dem inneren Teil der Schwärzung entsprechen. Wir glauben dies molekularen Assoziationserscheinungen zuschreiben zu dürfen.

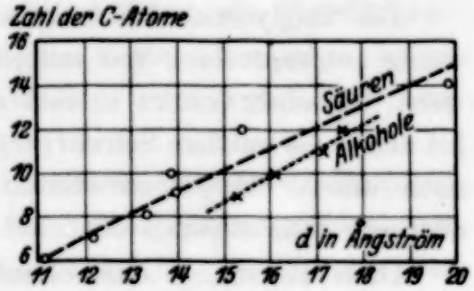


Fig. 9.

In einer Arbeit hat Krishnamurti* in der Tat beobachtet, daß der innere Ring im wesentlichen in denjenigen Flüssigkeiten auftritt, von denen man weiß, daß sie paarweise assoziiert sind; dies scheint nach dem Verfasser ein allgemeines Gesetz für die Alkohole und Fettsäuren zu sein. Nach ihm soll dieser Ring besonders stark bei den weitgehend assoziierten Flüssigkeiten auftreten, wie etwa Essigsäure und Äthylalkohol, bei denen in der Tat der innere Ring der intensivste ist. Und gerade das stellen auch wir fest. Die Ramsay-Shieldssche Formel für die Oberflächenspannungen erlaubt vermittels gewisser Korrektionen den Assoziationsgrad der Flüssigkeiten zu berechnen. Unter Benutzung der röntgenographischen Daten hat Krishnamurti gezeigt, daß alle Moleküle mit aktiver Gruppe einen Assoziationsgrad in der Nähe von 2 haben, und was noch wunderbarer ist, daß auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Hexan, nicht ganz assoziationsfrei sind (z. B. soll für Hexan der Assoziationsgrad 1,9 betragen). Dieses Ergebnis wird Krishnamurti zufolge dadurch bestätigt, daß die Röntgenaufnahmen dieser Stoffe innerhalb des Ringes eine allgemeine intensive Streuung aufweisen, die bis zum Durchstoßpunkt reicht.

Unsere Versuche bestätigen diese Ansicht zum Teil. Wir erhalten diese allgemeine intensive Streuung mit einem außerdem der Schwärzung überlagerten inneren Ring für die niederen Alkohole und Fettsäuren, die

* P. Krishnamurti, X-Ray Diffraction and its Bearing on the Molecular Complexity in the liquid State. Indian Journ. of Phys. **2**, 491—500, 1928.

am stärksten assoziiert sind; es ist daher wahrscheinlich, daß der innere Ring, wo er existiert, einer besonders zahlreichen Aneinanderlagerung von zwei Molekülen, die mit ihren Enden aneinanderstoßen, zuzuschreiben ist.

Bei den höheren Gliedern bleibt nur noch die Schwärzung übrig, was darauf hinweisen dürfte, daß eine große Zahl kettenförmiger Assoziationsmöglichkeiten vorhanden ist, die zu Molekülgruppen verschiedener Länge führen.

Die Triglyceride haben keinen inneren Ring und die Schwärzung ist wenig ausgesprochen, was auf ein schwächeres Assoziationsbestreben hinweist. Ebenso verhält es sich mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen die mittlere Schwärzung fast vollständig verschwindet; das deutet nach unserer Hypothese darauf hin, daß die Kohlenwasserstoffe nicht oder nur sehr schwach assoziiert sind.

Diese Ergebnisse sind offenbar nicht dazu angetan, die Frage nach der Struktur des flüssigen Zustandes zu vereinfachen, von dem die Stewartsche Theorie („Cybotaktischer" Zustand) ein angenähertes Bild zu geben scheint. Diese Theorie beruht wesentlich auf dem Auftreten eines inneren Ringes, dessen Durchmesser mit der Zahl der Kohlenstoffatome veränderlich ist. Unter den hier beschriebenen Versuchsbedinungen, die darauf ausgingen, die Fehlerquellen, die in der Hauptsache auf Streuung des kontinuierlichen Untergrundes beruhen, zu vermeiden, haben wir diese Theorie nur teilweise bestätigen können. Wir glauben, daß die Konzeption zu kürzeren oder längeren Ketten assoziierter Moleküle geeignet ist, einiges Licht in die Frage zu bringen: dies wollen wir im folgenden zeigen. Eine solche Hypothese könnte teilweise das Auftreten des inneren Ringes für die niederen Reihenglieder erklären, die hauptsächlich paarweise assoziiert sind, und sein allmähliches Verschwinden mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette.

Auftreten einer Reflexion zweiter Ordnung. Wir haben das Auftreten eines Ringes zweiter Ordnung dadurch nachweisen können, daß wir mit Kupfer-*K*-Strahlung Aufnahmen in sehr kleinen Entfernungen (2,25 cm) gemacht haben.

Unter diesen Umständen kann man deutlich einen zweiten Ring beobachten, der sehr viel schwächer ist als der erste und der nicht vom kontinuierlichen Grunde herrührt, wie man sich dadurch überzeugen kann, daß man auf den Film ein Aluminiumblech von 0,5 mm Dicke bringt. Wenn man diesen Ring als eine Reflexion zweiter Ordnung auffaßt, so findet man für Capronsäure (C_6) 4,5 Å und für Pelargonsäure (C_9) 4,6 Å in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen am Ring erster

Ordnung. Dies Ergebnis wurde durch Verwendung von Molybdän-*K*-Strahlung bestätigt.

Es ist also möglich, auf dem Film Reflexionen zweiter Ordnung entstehen zu lassen, die der Streuung an Stellen entspricht, deren mittlerer Abstand gleich der Moleküldicke ist*.

II. Teil. Oberflächenstruktur der Flüssigkeiten.

In einer früheren Arbeit haben wir gezeigt, daß man die Oberflächenstruktur organischer Verbindungen mit langer Kette untersuchen kann, indem man sie in Tropfenform auf eine Unterlage setzt (vgl. S. 196: Das Prinzip der Methode).

Wir haben so zeigen können, daß die Oberfläche eines festen Tropfens einer Fettsäure, eines Triglycerids usw., der durch Festwerden der Flüssigkeit erhalten worden war, aus Schichten zusammengesetzt ist, die einander parallel sind, ebenso wie der Trennungsfläche. Diese Schichten bestehen aus zu ihnen senkrecht oder etwas schräg gerichteten Molekülen, die ihre CH_3-Gruppen nach außen richten, während in dem Falle, daß diese selben Körper auf Glas oder Metalle geschmolzen oder gepreßt werden, die COOH- oder Glyceringruppen in Kontakt mit der Unterlage stehen. Dies wird insbesondere durch die Beobachtung von Devaux bestätigt, daß die eine Oberfläche von Wasser benetzt wird (diejenige nämlich, die an der Oberfläche COOH- oder Glycerinradikale trägt), während die andere das Wasser durch seine CH_3-Gruppen zurückstößt.

Ebenso haben wir das Auftreten einer blätterigen Struktur, die von starker molekularer Orientierung begleitet war, beim ölsauren Blei im *flüssigen Zustand* zeigen können. Hier sind die Moleküle senkrecht zur freien Oberfläche orientiert und außerdem in parallele Schichten getrennt, was die „smektische" Struktur von Friedel bedingt.

Schließlich haben wir verfolgen können, wie sich die molekulare Orientierung mit fortschreitendem Eindringen in die feste Substanz ändert. Wir haben gefunden, daß die Orientierung sich über ein relativ großes Gebiet erstreckt, wobei sie mit wachsender Entfernung von der freien Oberfläche immer unvollkommener wird, um schließlich in völlige Unordnung überzugehen.

Offenbar ist es von großem Interesse, jetzt die Trennungsfläche dieser selben Körper gegen Luft im flüssigen Zustand zu untersuchen, insbesondere zuzusehen, ob eine oberflächliche Polarisation der Moleküle auftritt.

---

* Um alle möglichen Interferenzen zu gewinnen, ist es natürlich vorzuziehen, mit einem zylindrischen Film zu arbeiten, wie es P. Debye (l. c.) gezeigt hat.

Sollten die Moleküle senkrecht zur freien Oberfläche angeordnet sein, wozu sie sich im wesentlichen parallel richten müßten (nematische Struktur), so kann man hoffen, ein Faserdiagramm zu erhalten. Sind diese Moleküle außerdem so aufgeteilt, daß ihre Enden sich in parallelen Ebenen befinden, so muß man einen zur freien Oberfläche des Tropfens parallelen Interferenzstreifen erhalten, der infolgedessen nicht kreisförmig ist, wie ich es für die festen Körper gezeigt habe (vgl. Fig. 10).

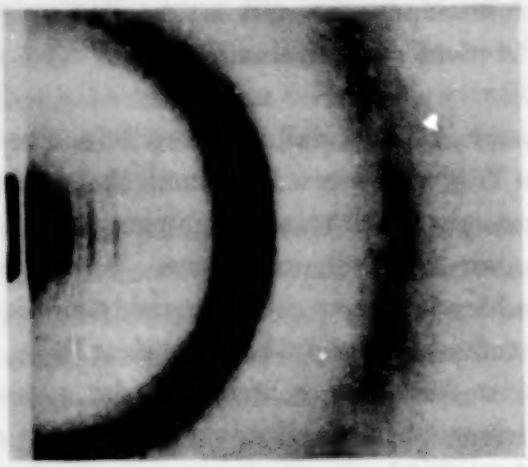


Fig. 10.
C_{32} + Hg. Unten: Orientierungslinien.

Frühere Untersuchungen über die Orientierung von Oberflächenschichten. Durch zahlreiche Arbeiten (Langmuir, Hardy, Adams, Marcelin, Lecomte du Nouy u. a.) ist sichergestellt, daß, wenn man z. B. eine Fettsäure in sehr dünner Schicht (Schichtdicke von der Größenordnung eines Moleküls) auf Wasser ausbreitet, die Fettsäuremoleküle senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche aufgerichtet sind.

Andere Versuche haben gezeigt, daß beim Auflösen in Wasser von Fettsäuren, Seifen, oder allgemein von Stoffen, die die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, die Moleküle an der Oberfläche adsorbiert werden, um die Gibbssche thermodynamische Gleichung zu befriedigen:

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

(u = Konzentrationsüberschuß in der Oberflächenschicht; c = Konzentration des gelösten Stoffes im Innern der Lösung; γ = Oberflächenspannung). Dies kommt daher, daß ein System immer einem Gleichgewichtszustand zustrebt, der dem mit seiner Gesamtenergie verträglichen Minimum an freier Energie entspricht.

Diese Adsorptionsschichten werden im allgemeinen aus Molekülen gebildet, die senkrecht zur freien Oberfläche orientiert sind. Bouhet* hat dies für die Säuren bestätigt, die nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar sind (von C_5 bis C_{10}). Die bei der Reflexion von Licht an der Oberfläche dieser gesättigten Lösungen gemessene Elliptizität nimmt regelmäßig und linear mit der Zahl der Kohlenstoffatome ab, wodurch auf direktem, von der Gibbsschen Adsorptionsgleichung völlig unabhängigem Wege die Hypothese von der vertikalen Orientierung der Moleküle an der Oberfläche der Lösung bestätigt wird. Nach den Versuchen von Lecomte du Nouy** wäre es außerdem, je nach der Konzentration, noch möglich, daß die Moleküle sich parallel zur Wasseroberfläche richten.

Wir wollen jetzt zu den reinen Flüssigkeiten übergehen. Der Gedanke einer Orientierung der Moleküle in reinen Flüssigkeiten scheint zuerst von Hardy*** im Jahre 1912 ausgesprochen worden zu sein; nach ihm muß bei asymmetrischem Molekularfeld die Oberflächenschicht anders angeordnet sein, als das Innere der Flüssigkeit, und aus Molekülen bestehen, die bezüglich der Oberflächennormale alle gleichgerichtet sind, wogegen im Innern die Moleküle nur nach Zufallsgesetzen gerichtet sein sollen.

Neuerdings hat McBain**** auf Grund von Adsorptionsversuchen die Hypothese aufgestellt, daß die Oberflächen reiner Flüssigkeiten aus gerichteten Molekülketten bestehen, die sich ins Innere der Flüssigkeit erstrecken, wo sie schließlich durch die Wärmebewegung abgebrochen werden. Andere Beobachtungen über Haftvermögen und Schmiervermögen (Hardy) führen zu ähnlichen Schlüssen. Schließlich hat auch Harkins† die Orientierung der Moleküle an der Oberfläche einer reinen Flüssigkeit durch Betrachtung der einzelnen Abschnitte der Verdampfung bewiesen.

Röntgenographische Untersuchungen sind unseres Wissens über diese Frage nicht angestellt worden. Die Untersuchungen von Prins††, die mit einer Röhre ausgeführt wurden, die sich um die horizontale Oberfläche einer Flüssigkeit drehte, um verschiedene Einfallswinkel zu haben, beziehen sich vielmehr wegen des Eindringens der Röntgenstrahlen in die Substanz auf die innere Struktur.

---

* Ch. Bouhet, Journ. de phys. et le Radium (6) **10**, 117, 1929; C. R. **185**, 53, 200, 1927; **188**, 59, 1929; **189**, 43, 1929.

** Lecomte du Nouy, Equilibres superficiels des solutions colloidales. Masson 1929 (Monographies de l'Institut Pasteur).

*** W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 634. 1912.

**** McBain, Nature, Nr. 3019, 10. September 1927.

† W. D. Harkins, ZS. f. phys. Chem. **139**, 647, 1928.

†† J. A. Prins, ZS. f. Phys. **56**, 617, 1929.

In dem Bestreben, in diese wichtige Frage einiges Licht zu bringen, haben wir versucht, die oben beschriebene Methode des aufsitzenden Tropfens zu benutzen. Hierbei fiel das Röntgenstrahlbündel fast tangentiell auf die Tropfenoberfläche (Winkel von ungefähr 0 bis 10°); wohl verstanden muß die Erscheinung, wenn sie vorhanden ist, sehr schwach sein, da sie auf eine enge Flüssigkeitsschicht beschränkt ist, und sie kann daher nur schwache Interferenzbilder erzeugen.

Wir können die erhaltenen Versuchsergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: zunächst bemerkt man auf der Mehrzahl der Filme das Auftreten von zwei kreisförmigen Ringen; der eine, sehr intensive, stammt von der normalen Streuung der Cu-K_a-Strahlung an Streuzentren, die sich in Abständen der Größenordnung 4,5 Å befinden: es ist derselbe Ring, den man auch im durchfallenden Licht beobachtet. Der zweite, schwächere Ring, der ebenfalls die Mitte des Tropfens zum Mittelpunkt hat, kommt vom kontinuierlichen Untergrund infolge des Filterungseffektes durch die organische Substanz selbst (vgl. J. Thibaud und J. J. Trillat, l. c.). Schließlich findet sich auf einigen Filmen ein Streifen, der der freien Oberfläche des Tropfens merklich parallel läuft, der in vielen Fällen recht schwach, aber immerhin reproduzierbar ist, wie Fig. 11 es zeigt.

Fig. 11. Laurinsäure (flüssig).

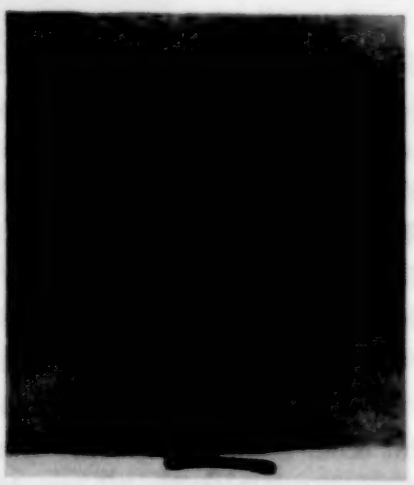


Fig. 12.

Mißt man den Abstand zwischen der intensivsten Stelle dieses Streifens und dem freien Rand des Tropfens, der in der Projektion der Röntgenstrahlen unten auf den Bildern zu sehen ist, so kann man mit Hilfe der Formel $\lambda = 2\,d \sin \Theta$ einen mittleren Wert für den streuenden Abstand ausrechnen.

Wesentlich hierbei ist, daß bei den Fettsäuren, den Alkoholen und den Triglyceriden dieser Streifen erst von den Reihengliedern mit C_9 oder C_{10} an auftritt. Bei den niederen Gliedern fehlt er vollständig: er beginnt

bei C_{10} sichtbar zu werden, hat ein Intensitätsmaximum bei C_{12} (besonders bei den Triglyceriden) und wird allmählich mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette immer schwächer. Praktisch ist er von der Palmitinsäure und der Tristearinsäure an nicht mehr zu finden.

Benutzt man auch hier für diesen „Orientierungsstreifen" die Braggsche Formel, so findet man für die verschiedenen Säuren und Alkohole die folgenden Werte (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Säuren	d	Alkohole	d
C_{10}	16,7 Å	C_{10}	19,3 Å
C_{12}	18,6	C_{12}	22,4
C_{14}	20,8		
		C_9	20,9 Å
		C_{11}	22,9

Diese Ergebnisse sind notwendigerweise nur Näherungsergebnisse angesichts der Schwierigkeit der Messungen. Man sieht nur mit wachsender Kettenlänge ein Fortschreiten um einen mittleren Wert von 1 Å pro Kohlenstoffatom für die Säuren, was genau dem Wert entspricht, den wir seinerzeit für die Reihe der gesättigten Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen (1,07 Å) gefunden hatten*. Aber bei den festen Säuren wird man darauf geführt, daß es sich um zwei an den Enden verknüpfte Ketten handelt: hier dagegen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Einzelmoleküle, denn sonst hätte man 0,5 Å pro Kohlenstoffatom, was kaum möglich ist.

Ein solcher Schluß weist in dieselbe Richtung, wie der von uns früher bei der Untersuchung des flüssigen ölsauren Bleies im reflektierten und durchgelassenen Röntgenlicht gezogene**. Im ersten Falle (aufsitzender Tropfen) beobachtet man intensive, zur Tropfenoberfläche parallele Streifen, die auf eine vollkommene smektische Struktur hinweisen (Fig. 12); im zweiten Falle (Beobachtung durch einen in einem Loch befindlichen Tropfen hindurch) erhält man nur einen amorphen Ring, der kleinen äquidistanten Abständen entspricht. Im Grunde ist es dieselbe Erscheinung, die man weniger intensiv für die hier untersuchten Körper mit langer Kette erhält.

Außerdem hatten wir festgestellt, daß der im flüssigen Zustand durch Reflexion an der Oberfläche des Tropfens beobachtete Netzabstand von

* J. J. Trillat, Ann. d. phys., Juli/August 1926.

** J. J. Trillat, Journ. de phys. et le Radium (6) **10**, Januar 1929.

dem im festen Zustand beobachteten völlig verschieden ist. Wir hatten dies dadurch erklärt, daß die Doppelmoleküle im flüssigen Zustand in Freiheit gesetzt waren und anstatt schräg zwischen der freien Oberfläche parallelen Schichten angeordnet zu sein, sich senkrecht zu dieser aufstellen.

Wir glauben, daß es auch hier ebenso ist, daß man Einzelmoleküle annehmen muß, die eine im wesentlichen senkrechte Richtung zur freien Flüssigkeitsoberfläche haben und im übrigen ziemlich unvollkommen zwischen parallelen Schichten gelagert sind. Es wäre auch wirklich sehr erstaunlich, wenn die Moleküle in der Flüssigkeit schräg zur freien Oberfläche liegen würden, wie sie es tun, wenn sie in ein Kristallgitter gezwungen sind.

Ferner sind die gefundenen Zahlen von derselben Größenordnung wie die, die sich aus Messungen der Ausbreitung auf Wasser ergeben, wo man weiß, daß die Moleküle senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche angeordnet sind.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß auf beiden Seiten des Maximums eine geringe Schwärzung auftritt, die darauf hinweist, daß, wie bei den Versuchen im durchfallenden Licht, außerdem noch längere und kürzere Identitätsperioden vorkommen.

Für die kristallisierte Laurinsäure haben Brill und Meyer* als Neigungswinkel des Moleküls gegen die Schichtebene $\beta = 48^0\,6'$ gefunden. Der der c-Achse entsprechende Netzebenenabstand ist $c \sin\beta = 27{,}6$ Å; ihn mißt man auf den Aufnahmen. Unter diesen Umständen ist die doppelte wirkliche Länge des Moleküls gleich $c = 36{,}9$ Å, das heißt für ein Molekül $l = 18{,}45$ Å. Diese Zahl ist mit der von uns für die Säure mit C_{12} gefundenen, nämlich 18,6 Å, identisch; es stellt dies also eine starke Stütze für die Annahme einer Richtung der einzelnen Moleküle der Fettsäuren senkrecht zur freien Oberfläche dar.

Bei den Triglyceriden stellt man Ähnliches fest, aber die gefundenen Ringe sind zu undeutlich, um genaue Messungen zu gestatten. Immerhin erhält man für das Trilaurin eine gute Aufnahme, der man den Wert $d = 21{,}7$ Å entnehmen kann, was ebenso den Messungen durch Ausbreitung der Glyceride auf Wasser nahe kommt, wo, wie man weiß, die Moleküle auch senkrecht aufgerichtet sind.

Analoge Versuche mit gesättigten Kohlenwasserstoffen haben keinen Hinweis auf Orientierung ergeben. Dies wird verständlich, wenn man bemerkt, daß diese Stoffe völlig symmetrische Moleküle besitzen, und daß

---

* R. Brill und K. H. Meyer, ZS. f. Krist. **67**, 570, 1928.

sie daher eher die Neigung haben sollten, sich flach auf die Oberfläche zu legen.

Deutliche Ergebnisse haben wir nur für die oben angegebenen Stoffe erhalten können; warum man für die niederen Glieder der Reihen oder auch im Gegenteil dazu für die Glieder mit großer Zahl von Kohlenstoffatomen nichts Sichtbares erhält, können wir bisher noch nicht erklären. Vielleicht könnte man sagen, daß für zu kurze Ketten das Molekül nur ein geringeres Orientierungsbestreben hat, da sich seine Form noch nicht so sehr von der Kugel unterscheidet, während bei sehr langer Kette das Molekül zu schwanken beginnt.

In dem Gebiet, in dem wir Orientierungseffekte beobachten, kann man die Oberflächenstruktur der Flüssigkeit folgendermaßen beschreiben. Die einzelnen Moleküle sind senkrecht zur Trennungsfläche Flüssigkeit —Luft angeordnet, infolgedessen einander parallel und außerdem ziemlich unvollkommen in parallelen Schichten voneinander getrennt; sie bewegen sich von oben nach unten, während sie gleichzeitig Schwingungen ausführen, die diese Orientierung immer schlechter erscheinen lassen, je mehr man sich ins Innere der Flüssigkeit begibt. *Allmählich* geht diese statistische Verteilung um die Normale an der Oberfläche durch die Wärmebewegung verloren, um bald im Innern des Tropfens einer ungeordneten statistischen Struktur zu weichen. Es wäre also die Unstetigkeitsstelle Luft—Flüssigkeit, die in erster Linie Ursache dieser mittleren Orientierung der Moleküle wäre, was mit den Beobachtungen von Hardy, Lecomte du Nouy, Harkins u. a. in guter Übereinstimmung steht*.

Man versteht leicht, daß eine solche Anordnung gleichzeitig das Auftreten des Ringes bewirken kann, der den kleinen äquidistanten Abständen (mittlere Dicke) entspricht, wie auch einem der freien Oberfläche parallelen Streifen, der die Länge des Moleküls wiedergibt, wobei die Richtung der Röntgenstrahlen senkrecht auf der der mittleren Molekülachsen steht. Wir haben in einer früheren Arbeit gezeigt, daß diese Oberflächenstruktur auch im festen Zustand existiert, aber viel ausgesprochener. Die Oberfläche einer Flüssigkeit, Sitz der Oberflächenspannung und zahlreicher anderer wichtiger Eigenschaften, scheint also eine von der des Inneren verschiedene Struktur zu besitzen; die statistischen Richtungseffekte, die man hier finden kann, beschränken sich nicht auf eine oder zwei Moleküldicken,

* Zur vollständigen Untersuchung der Oberflächenschichten müßte man Röntgenstrahlen größerer Wellenlänge benutzen, um den störenden Einfluß der darunterliegenden Schichten zu vermeiden. Wir sind dabei, diese Versuche in Angriff zu nehmen.

sie pflanzen sich im Gegenteil auf eine gewisse Entfernung fort, und verschwinden nur allmählich beim Übergang ins Innere.

Es ist also wahrscheinlich, daß für den Fall, daß die Moleküle derartig orientiert sind, die physikalisch-chemischen Eigenschaften an der Oberfläche modifiziert werden, worauf wir schon früher hingewiesen haben*. Erinnern wir uns bei dieser Gelegenheit einfach daran, daß gestreckte und gerichtete Cellulosefilme mit zunehmendem Grad der Dehnung immer weniger fähig werden, Farbstoffe festzuhalten; ebenso kann, wenn man eine Fettsäure in Berührung mit Wasser zum Erstarren bringt, die Berührungsfläche mit der Flüssigkeit das Wasser energisch festhalten, während die übrige Oberfläche unbenetzbar ist (Devaux).

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit haben wir versucht, ein Untersuchungsverfahren für Flüssigkeiten mittels Röntgenstrahlen zu finden, das einerseits die Fehlermöglichkeiten infolge von Gefäßwänden und andererseits den Einfluß des kontinuierlichen Grundes vermeidet.

1. Wir haben eine Reihe von Messungen der verschiedenen Fettsäuren, Alkohole und Triglyceride gegeben; diese Zahlen fallen mit der mittleren Dicke der Moleküle zusammen und bleiben gegenüber der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül im wesentlichen konstant.

2. Unter den benutzten Versuchsbedingungen haben wir die Ergebnisse von Stewart, Morrow und Katz bezüglich einer Reflexion durch die Enden des Moleküls für die unteren Glieder reproduzieren können. Wir haben die Bildung einer Schwärzung, deren Durchmesser mit der Zahl der Kohlenstoffatome veränderlich ist, molekularen Assoziationserscheinungen zugeschrieben.

3. Wir haben das Auftreten eines Ringes zweiter Ordnung nachweisen können, der der mittleren Moleküldicke entsprach.

4. Wir haben vermittelst der Methode des aufsitzenden Tropfens die Oberflächenstruktur der Fettsäuren, Alkohole, Triglyceride untersucht. In gewissen Fällen haben wir eine mittlere Orientierung der Moleküle senkrecht zur freien Oberfläche nachweisen können; diese Orientierung geht um so mehr verloren, je weiter man sich von dieser Oberfläche entfernt. Die Dimension der Moleküle dieser Stoffe konnte näherungsweise berechnet werden; die

---

* J. J. Trillat, Journ. de phys. et le Radium (6) **10**, Oktober 1929.

Ergebnisse stehen mit der Annahme einer senkrechten Orientierung von Einzelmolekülen in guter Übereinstimmung.

In den übrigen Fällen ist die Beugungserscheinung zu schwach, um genaue Beobachtungen zu ermöglichen; wir werden unsere Versuche mit Röntgenstrahlen großer Wellenlänge fortsetzen.

Wir danken insbesondere Herrn M. de Broglie für das Interesse, das er diesen Untersuchungen liebenswürdigerweise entgegengebracht hat, ebenso wie den Herren Monod und Saddy, die einen großen Teil der hier erwähnten Versuche ausgeführt haben.

Paris, Laboratoire des Recherches Physiques sur les Rayons X.

Zur Theorie der adiabatischen Invarianten.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 1. Juli 1930.)

Der Satz von Gibbs und Hertz, nach dem das Phasenvolumen eines einfach-imprimitiven Systems eine adiabatische Invariante ist, wird auf Systeme der Imprimitivitätsordnung m ausgedehnt, indem gezeigt wird, daß auch hier sämtliche adiabatische Invarianten durch das analog definierte Physenvolumen bestimmt sind.

Der Begriff der adiabatischen Invarianten spielt für den Aufbau der Quantentheorie in ihrer alten Fassung eine beherrschende Rolle. Seine Bedeutung ist jedoch damit nicht erschöpft. Wie schon die Geschichte seiner Entdeckung zeigt, gehört er der klassischen Physik an. Lord Rayleigh hat in einem speziellen Falle davon eine Anwendung auf den Strahlungsdruck, Poincaré in der Kosmogonie gemacht*. Der allgemeine Begriff stammt aber von L. Boltzmann**, der für ein periodisches System bei seiner berühmten Deutung des II. Hauptsatzes einen Ausdruck dafür gefunden hat. Von hier führt einerseits ein Weg zum Satz von Gibbs und Hertz der statistischen Mechanik, andererseits zu den Betrachtungen von P. Ehrenfest über die adiabatische Invarianz derjenigen Größen, welche in der Bohr-Sommerfeldschen Theorie zu quanteln sind.

Wir gehen aus von einem mechanischen System, dessen Bewegungsgleichungen durch

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots x_n;\ a_1, a_2, \ldots a_\varrho) \quad (i = 1, 2, \ldots n) \tag{1}$$

gegeben sind. Die rechten Seiten enthalten Parameter $a_1, \ldots a_\varrho$, die irgendwelche für das mechanische System charakteristische Größen, wie Massen, Trägheitsmomente, Feldstärken usw. bedeuten sollen. Ist (1) das kanonische System von Hamilton, so bezeichnen die Variabeln $x_1, x_2, \ldots x_n$ die generalisierten Koordinaten und Impulse. Unter einer adiabatischen Invarianten des Systems (1) wird dann bekanntlich jede Funktion der Systemparameter und der Integrationskonstanten verstanden, deren totale Änderung bei einer adiabatisch-reversiblen*** Ein-

---

* Lord Rayleigh, Papers **5**, 41; H. Poincaré, Hypothèses cosmogoniques, S. 87; vgl. G. Krutkow und V. Fock, ZS. f. Phys. **13**, 195, 1923.

** L. Boltzmann, Wiener Ber. **53**, 195—220, 1866 oder Wiss. Abhandl. **1**, 9.

*** Über die Definition einer derartigen Einwirkung siehe J. M. Burgers, Ann. d. Phys. **52**, 195, 1917, § 1 und Versl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, S. 84ff.; ferner P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **51**, 327, 1916; Phil. Mag. **33**, 500—513, 1917.

wirkung auf das System verschwindet. Für eine derartige Variation der Systemparameter ist wesentlich, daß sie im Vergleich zur Systembewegung unendlich langsam vor sich geht, d. h. daß sich zu einer Zeit, während der die Koordinaten schon viele Male zwischen ihren Grenzen hin- und hergegangen sind, die Parameter a_ν nur um unendlich kleine Größen erster Ordnung geändert haben. Gerade diese Eigenschaft bedingt für die Berechnung der adiabatischen Invarianten eine große Vereinfachung, indem sie ermöglicht, in den Rechnungen vorkommende Funktionen der Zeit durch ihre zeitlichen Mittelwerte zu ersetzen und die Mittelwertsbildung immer über die unvariierte Bewegung zu erstrecken. Sind

$$f_1(x_1 \dots x_n, a_1 \dots a_\varrho) = c_1 \dots \quad f_m(x_1 \dots x_n, a_1 \dots a_\varrho) = c_m \qquad (2)$$

m zeitunabhängige, eindeutige Integrale des Systems (1), so werden nach Burgers, Krutkow und Geppert* die adiabatischen Invarianten J des mechanischen Systems (1) definiert durch das System von partiellen Differentialgleichungen

$$\sum_{k=1}^{m} \frac{\partial J}{\partial c_k} \overline{\frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}} + \frac{\partial J}{\partial a_\nu} = 0 \qquad (\nu = 1, 2, \dots \varrho), \qquad (3)$$

$\overline{\frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}}$ bedeutet dabei den zeitlichen Mittelwert

$$\overline{\frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{\partial f_k}{\partial a_\nu} dt \qquad (4)$$

von $\frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}$ erstreckt über ein geeignet gewähltes Zeitintervall T (z. B. bei einem periodischen System über eine Periode) und ist gemäß der unendlich langsamen Variation der a_ν über die unvariierte Bewegung, also bei konstanten a_ν zu bilden. Die Zahl der vorhandenen endlichvieldeutigen Integrale des mechanischen Systems nennen wir mit Levi-Civita** seine Imprimitivitätsordnung. In der statistischen Mechanik wird gewöhnlich der Fall eines einfach-imprimitiven Systems betrachtet, d. h. vorausgesetzt, daß als einziges endlichvieldeutiges Integral nur das Energieintegral existiere. Von jeder Bahnkurve wird angenommen, daß sie mit der Zeit jedem Punkt der Energiefläche beliebig nahe kommt, ihre Punkte somit die Energiefläche dicht erfüllen. Man nennt in diesem Falle das System

* J. M. Burgers, l. c.; G. Krutkow, Verslag Akad. Amsterdam **27**, 908, 1918; Proc. Amsterdam **21**, 1112, 1918; Verslag **29**, 693, 1918; Proc. Amsterdam **23**, 826, 1918; H. Geppert, Rend. Lincei **8**, 30—34, 192—198, 294—299, 1928; Math. Ann. **102**, 193ff., 1929.

** T. Levi-Civita, Drei Vorlesungen über adiabatische Invarianten. Abhandl. d. Math. Seminars Hamburg **6**, 323—366, 1928.

ein quasiergodisches. In Verallgemeinerung davon wollen wir annehmen, daß unser System auch allen Zuständen, die mit den m vorhandenen eindeutigen Integralen (2) verträglich sind, mit der Zeit beliebig nahe kommt. Mit L. Boltzmann spricht man dann von einem quasiergodischen System m-ter Stufe. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, die in (3) vorkommenden zeitlichen Mittelwerte durch räumliche Mittelwertsbildungen zu ersetzen. Die darauf bezügliche Formel wurde schon von L. Boltzmann angegeben*. Eine Herleitung ist in einer früheren Arbeit** enthalten. Da m der Variablen etwa $x_1, x_2, \ldots x_m$ durch die m eindeutigen Integrale als Funktionen der übrigen bestimmt sind, kann man nach der Verweilzeit des mechanischen Systems in der Phase $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots x_n$ fragen. Man findet hierfür:

$$dt = \frac{\mu\, dx_{m+1} \ldots dx_n}{D} \qquad D = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \ldots & \frac{\partial f_m}{\partial x_1} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \frac{\partial f_1}{\partial x_m} & \ldots & \frac{\partial f_m}{\partial x_m} \end{vmatrix} \tag{5}$$

In D sind natürlich vermöge der Gleichungen (2) die Variablen $x_1, x_2, \ldots x_m$ durch $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots x_n$ ausgedrückt zu denken. μ ist ein Jacobischer Multiplikator des Systems (1), eine Funktion also, die der Differentialgleichung

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{\partial (\mu X_i)}{\partial x_i} = 0 \tag{6}$$

genügt. Unter Benutzung der obigen Formel nehmen die Differentialgleichungen für die adiabatischen Invarianten

$$\sum_{k=1}^{m} \frac{\partial J}{\partial c_k} \int^{T} \frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}\, dt + \frac{\partial J}{\partial a_\nu} \int^{T} dt = 0 \qquad (\nu = 1, 2, \ldots \varrho) \tag{7}$$

die Form an:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial J}{\partial c_k} \int^{T} \frac{\partial f_k}{\partial a_\nu} \frac{\mu\, dx_{m+1} \ldots dx_n}{D} + \frac{\partial J}{\partial a_\nu} \int^{T} \frac{\mu\, dx_{m+1} \ldots dx_n}{D} = 0 \\ (\nu = 1, 2, \ldots \varrho). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Integrale*** sind hierin über den ganzen, als endlich vorausgesetzten Variationsbereich der Koordinaten $x_{m+1}, x_{m+2} \ldots x_n$ zu erstrecken. Es

---

* L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 679—711, 1871 oder Wiss. Abhandl. **1**, 259—287.

** Walter Glaser, ZS. f. Phys. **61**, 644—654, 1930.

*** Über die Eigenschaft der Sommerfeldschen Phasenintegrale, Lösungen von (8) zu sein, vgl. J. M. Burgers, l. c.

ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß die obige Mittelwertbildung mit Hilfe der Boltzmannschen Formel identisch ist mit derjenigen, welche Burgers beim Beweis des Satzes von der adiabatischen Invarianz der Phasenintegrale benutzt. Sind nämlich beim separierbaren System die Impulse durch die Gleichungen

$$p_k = \sqrt{F_k(q_k, c_1 \dots c_n, a)} \tag{9}$$

gegeben und werden mittels der Beziehungen

$$t_i = \sum_k \int^{q_k} \frac{\partial \sqrt{F_k}}{\partial c_i} d q_k \tag{10}$$

neue Variabeln t_i eingeführt, so wird nach Burgers der Mittelwert $\bar{Z}$ einer Funktion Z auf Grund der Formel

$$\bar{Z} = \frac{1}{\Omega} \int \dots \int d t_1 \, d t_2 \dots d t_n Z \tag{11}$$

definiert. Ω ist für $\int \dots \int dt_1 dt_2 \dots dt_n$ gesetzt und die Integration ist über eine Periodenzelle des t-Raumes (die t_i sind ja mehrwertige Funktionen der q_k mit den Periodizitätsmoduln

$$\omega_{ki} = \int_{\zeta_k}^{\eta_k} \frac{\partial \sqrt{F_k}}{\partial c_i} d q_k)$$

zu erstrecken. Um die Identität der Boltzmannschen Formel

$$\bar{Z} = \frac{1}{\Omega} \int \dots \int \frac{d q_1 \dots d q_n}{D} Z \tag{12}$$

mit (11) zu erweisen, bedenke man, daß nach einem Satz von Einstein die n vorhandenen Integrale

$$f_1(q_1 \dots p_n, a) = c_1 \dots \qquad f_m(q_1 \dots p_n, a) = c_m \tag{13}$$

in Involution liegen müssen, wenn die Quasiergodenhypothese erfüllt ist. Es ist demnach

$$d S = \sum_{k=1}^{n} p_k d q_k \tag{14}$$

ein vollständiges Differential, wenn für die p_k die Funktionen eingesetzt werden, die sich aus (13) durch Auflösen nach den p_k ergeben. Es gilt somit

$$p_k(q_1 \dots q_n, c_1 \dots c_n a) = \frac{\partial S}{\partial q_k}; \tag{15}$$

differenziert man die Gleichungen

$$f_k(q_1 \cdots q_n, p_1 \cdots p_n a) = c_k \qquad (k = 1, 2, \ldots n)$$

partiell nach den c_ν, so erhält man mit Rücksicht auf (15)

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f_k}{\partial p_i} \frac{\partial^2 S}{\partial q_i \partial c_\nu} = \delta_{k\nu} \qquad (k, \nu = 1, 2, \ldots n). \tag{16}$$

Hieraus folgt weiter

$$D \cdot \Delta = 1. \tag{17}$$

wobei

$$\Delta = \left\| \frac{\partial^2 S}{\partial q_i \partial c_k} \right\| \qquad (i, k = 1, 2, \ldots n) \tag{18}$$

gesetzt ist. Statt (12) kann man somit auch schreiben:

$$\overline{Z} = \frac{1}{\Omega} \int \cdots \int \Delta \, dq_1 \ldots dq_n \cdot Z. \tag{19}$$

Da $\frac{\partial S}{\partial q_k} = \sqrt{F_k}$ ist, gilt ferner

$$t_i = \sum_k \int^{q_k} \frac{\partial^2 S}{\partial q_k \partial c_i} \, dq_k \tag{20}$$

und hieraus folgt schließlich die gewünschte Beziehung

$$dt_1 \ldots dt_n = \frac{\partial (t_1, t_2 \ldots t_n)}{\partial (q_1 \cdots q_n)} \, dq_1 \ldots dq_n = \Delta \, dq_1 \ldots dq_n. \tag{21}$$

Die t_k-Koordinaten bilden mit den Wirkungsvariablen J_k ein System zueinander kanonisch-konjugierter Integrationskonstanten; sie heißen auch Winkelvariablen. Die Anwendung der Boltzmannschen Formel für die mittlere Verweilzeit eines mechanischen Systems in einer bestimmten Phase ist also mit der statistischen Annahme gleichbedeutend, daß man im Raume der Winkelvariablen die Wahrscheinlichkeitsdichte konstant, die Systemwahrscheinlichkeit also proportional dem entsprechenden Volumenelement des t-Raumes setzt.

Nach dieser Einschaltung gehen wir dazu über, Gleichungen (8) für die adiabatischen Invariationen so umzuformen, daß in ihnen nur das „Phasenvolumen" auftritt. Zu diesem Zwecke gehen wir aus von dem Volumenintegral

$$F = \int \cdots \int \mu \, dx_1, dx_2 \ldots dx_n, \tag{22}$$

erstreckt über einen Bereich, der im n-dimensionalen Raum der Variablen $x_1, x_2, \ldots x_n$ von den m-Hyperflächen (2) begrenzt wird. μ bedeutet hier

so wie oben einen Jacobischen Multiplikator des Systems (1), von dem aber vorausgesetzt werde, daß in ihm die Systemparameter a_ν nicht vorkommen. Herr Geppert nennt ein derartiges System ein generalisiert Liouvillesches Differentialsystem, da es sich immer durch eine von den Parametern freie Koordinatentransformation in ein solches der Divergenz Null transformieren läßt. Ist (1) ein Hamiltonsches System, so ist natürlich $\mu = \text{const}\ (= 1)$ und F bedeutet ein Volumen im Phasenraum. Dies ist dann — wie wir sehen werden — die direkte Verallgemeinerung des Falles von Gibbs und Hertz. Führen wir nun in (22) dadurch neue Koordinaten ein, daß wir die m Integralhyperflächen (2) zu Koordinatenhyperflächen machen, so erhält F die Gestalt:

$$F = \int_{c_{10}}^{c_1} \cdots \int_{c_{m0}}^{c_m} \cdots \int \frac{\mu}{D}\, d x_{m+1} \cdots d x_n \cdot d c_1\, d c_2 \ldots d c_m, \tag{23}$$

oder wenn die Schar der Flächen $f_k = c_k$ nicht das ganze betrachtete Volumen einfach überdeckt:

$$F = F_0 + \int_{c_{10}}^{c_1} \cdots \int_{c_{m0}}^{c_m} \cdots \int \frac{\mu}{D}\, d x_{m+1} \cdots d x_n \cdot d c_1\, d c_2 \ldots d c_m, \tag{23'}$$

wobei F_0 derjenige Bestandteil des Volumnes F ist, der von keinen Flächen der Schar $f_k = c_k$ überdeckt wird, und wo es also unmöglich ist, die c_k als Koordinaten einzuführen. Auf jeden Fall aber ergibt sich durch Differentiation die Beziehung

$$\frac{\partial^m F}{\partial c_1 \partial c_2 \ldots \partial c_m} = \int \cdots \int \frac{\mu}{D}\, d x_{m+1} \ldots d x_n. \tag{24}$$

Damit ist bereits der letzte Koeffizient in den Differentialgleichungen (8) durch F ausgedrückt. Bleibt nur noch die gleiche Aufgabe für die übrigen Koeffizienten zu lösen. Dazu denke man sich die k-te der Gleichungen (2)

$$f_k(x_1 \ldots x_n, a_1 \ldots a_\nu \ldots a_\varrho) = c_k \tag{25}$$

nach dem Parameter a_ν aufgelöst, wodurch die Gleichung

$$a_\nu = \varphi_\nu(x_1 \ldots x_n, c_k a) \tag{26}$$

hervorgehe und führe wieder ein neues Koordinatensystem derart ein, daß die Flächen

$$\left.\begin{aligned} f_1(x_1 \ldots x_n) &= c_1 \ldots f_{k-1}(x_1 \ldots x_n) = c_{k-1}, \\ \varphi_\nu(x_1 \ldots x_n) &= a_\nu \ldots f_m(x_1 \ldots x_n) = a_m \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

zu Koordinatenhyperflächen werden, d. h. die Größen $c_1, c_2, \ldots c_{k-1}, a_\nu, c_{k+1}, \ldots c_m$ statt $x_1, x_2, \ldots x_m$ als neue Koordinaten auftreten. Für F ergibt sich so:

$$F = \int \cdots \int \frac{\mu\, d x_{m+1} \ldots d x_n}{\frac{\partial (c_1, \ldots c_{k-1}, a_\nu \ldots c_m)}{\partial (x_1, x_2, \ldots x_m)}}\, d c_1 \ldots d c_{k-1}\, d a_\nu\, d c_{k+1} \ldots d c_m. \quad (28)$$

Da wegen (26)

$$\frac{\partial c_i}{\partial x_\nu} = \frac{\partial f_i}{\partial x_\nu} + \frac{\partial f_i}{\partial a_\nu} \frac{\partial a_\nu}{\partial x_\nu} \quad (\nu = 1, 2, \ldots n) \quad (29)$$

ist, gilt weiter

$$\frac{\partial (c_1 \ldots c_{k-1}, a_\nu, c_{k+1} \ldots c_m)}{\partial (x_1, x_2, \ldots x_m)} = \frac{\partial (f_1 \ldots f_{k-1}\, a_\nu \ldots f_m)}{\partial (x_1 \ldots x_m)}. \quad (30)$$

Aus der identisch erfüllten Gleichung

$$f_k (x, \varphi_\nu) = c_k \quad (31)$$

ergibt sich

$$\frac{\partial f_k}{\partial x_\nu} + \frac{\partial f_k}{\partial a_\nu} \frac{\partial a_\nu}{\partial x_\nu} = 0. \quad (32)$$

Der Wert $\partial a_\nu / \partial x_\nu$ aus dieser Gleichung in (30) eingesetzt ergibt schließlich

$$\frac{\partial (c_1, \ldots c_{k-1}, a_\nu, \ldots c_m)}{\partial (x_1, x_2, \ldots x_m)} = -\frac{1}{\frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}} \frac{\partial (f_1, f_2, \ldots f_{k-1}, f_k, \ldots f_m)}{\partial (x_1 \ldots x_m)} = -\frac{D}{\frac{\partial f_k}{\partial a_\nu}}. \quad (33)$$

Also ist

$$F = -\int \cdots \int \frac{\partial f_k}{\partial a_\nu} \frac{\mu\, d x_{m+1} \ldots d x_n}{D}\, d c_1 \ldots d c_{k-1}\, d a_\nu\, d c_{k+1} \ldots d c_m, \quad (34)$$

oder wie sich daraus durch Differentiation nach den Größen $c_1, c_2, \ldots c_{k-1}, a_\nu, \ldots c_m$ ergibt:

$$\frac{\partial^m F}{\partial c_1 \ldots \partial c_{k-1}\, \partial a_\nu \ldots \partial c_m} = -\int \cdots \int \frac{\partial f_k}{\partial a_\nu} \frac{\mu\, d x_{m+1} \ldots d x_n}{D} \begin{pmatrix} \nu = 1, 2, \ldots \varrho \\ k = 1, 2, \ldots m \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Die Gleichungen der adiabatischen Invarianten eines m-fach imprimitiven Differentialsystems erhalten somit die Gestalt:

$$\sum_{k=1}^{m} \frac{\partial J}{\partial c_k} \frac{\partial^m F}{\partial c_1 \ldots \partial c_{k-1}\, \partial a_\nu \ldots \partial c_m} - \frac{\partial J}{\partial a_\nu} \frac{\partial^m F}{\partial c_1 \ldots \partial c_m} = 0 \, (\nu = 1, 2, \ldots \varrho), \quad (36)$$

welche zeigt, daß die adiabatischen Invarianten allein durch das „Phasenintegral"

$$F = \int \ldots \int \mu\, d x_1\, d x_2 \ldots d x_n \quad (37)$$

bestimmt sind. Im Falle eines einfach imprimitiven Systems, also dann, wenn nur ein einziges eindeutiges Integral

$$f(x_1\, x_2 \ldots x_n, a) = c \tag{38}$$

der Bewegungsgleichungen vorhanden ist, erhält Gleichung (36) die Gestalt:

$$\frac{\partial J}{\partial c}\frac{\partial F}{\partial a_\nu} - \frac{\partial J}{\partial a_\nu}\frac{\partial F}{\partial c} = 0 \quad (\nu = 1, 2, \ldots \varrho), \tag{39}$$

aus der man unmittelbar erkennt, daß

$$J = F = \int \ldots \int \mu\, d x_1\, d x_2 \ldots d x_n \tag{40}$$

eine adiabatische Invariante ist. Ist im besonderen (1) ein Hamiltonsches System, so kann man $\mu = 1$ setzen, und F bedeutet das Phasenvolumen V, das von der geschlossenen Integralfläche (38) (Energiefläche) eingeschlossen wird. Das ist die Aussage des Satzes von Gibbs und Hertz, der in der statistischen Theorie des II. Hauptsatzes der Thermodynamik eine beherrschende Rolle spielt.

Die adiabatische Invarianz von

$$J = \int\int \mu\, d x\, d y \tag{41}$$

für ein zweigliedriges, periodisches Differentialsystem vom verallgemeinerten Liouvilleschen Typus kann man auch auf folgende Art einsehen. Das Differentialsystem

$$\left.\begin{aligned} \frac{d x}{d t} &= X(x, y, a_1 \ldots a_\varrho) \\ \frac{d y}{d t} &= Y(x, y, a_1 \ldots a_\varrho) \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

habe das Integral

$$f(x, y, a_1 \ldots a_\varrho) = c, \tag{43}$$

welches, da das System periodisch ist, eine geschlossene Kurve in der xy-Ebene darstellt. $\int\int \mu\, dx\, dy$ ist über das von der Kurve $f(xy) = c$ eingeschlossene Gebiet der xy-Ebene zu erstrecken. Setzt man

$$\mu(x\, y) = \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}, \tag{44}$$

so kann man das Gebietsintegral (41) in ein Kurvenintegral

$$J = \int_{T_0}^{T_1} (P\, d x + Q\, d y), \tag{45}$$

erstreckt über die Berandung von G, verwandeln. In (45) sind P und Q voraussetzungsgemäß von den Systemparametern unabhängig. Bei einer adiabatischen Variation der a_ν ändert sich J um

$$\delta J = \int_{T_0}^{T_1} (\delta P\, dx + \delta Q\, dy) + \int_{T_1}^{T_1} (P\, \delta dx + Q\, \delta dy). \tag{46}$$

Durch partielle Integration des zweiten Ausdrucks und mit Rücksicht darauf, daß wegen der vorausgesetzten Periodizität die Randglieder verschwinden, ergibt sich:

$$\delta J = \int_{T_0}^{T_1} \{(\delta P\, dx - dP\, \delta x) + (\delta Q\, dy - dQ\, \delta y)\} = \int_{T^0}^{T_1} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right)(dy\, \delta x - dx\, \delta y). \tag{47}$$

Für $\dfrac{\partial Q}{\partial x} - \dfrac{\partial P}{\partial y}$, dx und dy ihre Werte aus (44) und (42) eingesetzt, ergibt

$$\delta J = \int_{T_0}^{T_1} \mu\, (Y\, \delta x - X\, \delta y)\, dt. \tag{48}$$

Da μ voraussetzungsgemäß ein Multiplikator von (42) ist, hat man

$$\mu Y = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad -\mu X = \frac{\partial f}{\partial y}. \tag{49}$$

Dies in (48) eingeführt ergibt schließlich für δJ

$$\delta J = \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\, \delta x + \frac{\partial f}{\partial y}\, \delta y\right) dt. \tag{50}$$

Geht man von einer Integralkurve $f(x, y, a_1 \ldots a_\varrho) = c$ durch eine adiabatische Variation der Systemparameter a_ν zur benachbarten über, so hat man für die Variationen der einzelnen Größen die Beziehung

$$\delta c = \frac{\partial f}{\partial x}\, \delta x + \frac{\partial f}{\partial y}\, \delta y + \sum_{\nu=1}^{\varrho} \frac{\partial f}{\partial a_\nu}\, \delta a_\nu. \tag{51}$$

Indem man dieses δc in den Ausdruck für δJ einführt, erhält man:

$$\delta J = \int_{T_0}^{T_1} \left(\delta c - \sum_{\nu=1}^{\varrho} \frac{\partial f}{\partial a_\nu}\, \delta a_\nu\right) dt \tag{52}$$

oder endlich

$$\frac{\partial J}{\partial c} = \int_{T_0}^{T_1} dt, \quad \frac{\partial J}{\partial a_\nu} = -\int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial f}{\partial a_\nu}\, dt. \tag{53}$$

Die Differentialgleichungen für die adiabatischen Invarianten I

$$\frac{\partial I}{\partial c}\int_{T_0}^{T_1}\frac{\partial f}{\partial a_\nu}dt+\frac{\partial I}{\partial a_\nu}\int_{T_0}^{T_1}dt \quad =0,(\nu=1,2,\ldots\varrho) \tag{54}$$

erhalten dadurch die Gestalt

$$\frac{\partial I}{\partial a_\nu}\frac{\partial J}{\partial c}-\frac{\partial I}{\partial c}\frac{\partial J}{\partial a_\nu}=0, \tag{55}$$

welche wieder zeigt, daß $J=\iint \mu dxdy$ eine Lösung ist. Der adiabatische Charakter der Parameteränderung wurde in dieser Ableitung dadurch benutzt, daß die Parametervariation δ und die zeitliche Variation d als von einander unabhängig und daher für die partielle Integration als vertauschbar angenommen wurden. Ganz analog kann man den Satz von P. Ehrenfest über die adiabatische Invarianz des Wirkungsintegrals beweisen.

Damit adiabatische Invarianten im allgemeinen Falle existieren, müssen die nach den $\partial J/\partial a_\nu$ aufgelösten partiellen Differentialgleichungen (36) ein Jacobisches System bilden, oder die dazugehörigen totalen Differentialgleichungen müssen vollständig integrabel sein. Setzt man

$$\varphi_{k\nu}=\frac{\partial^m F}{\partial c_1\ldots\partial c_{k-1}\partial a_\nu\ldots\partial c_m},\quad \varphi=\frac{\partial^m F}{\partial c_1\partial c_2\ldots\partial c_m}, \tag{56}$$

so lauten diese

$$dc_k+\sum_{\nu=1}^{\varrho}\frac{\varphi_{k\nu}}{\varphi}da_\nu=0 \tag{57}$$

und ihre Integrabilitätsbedingungen erhalten die Gestalt:

$$\frac{\partial}{\partial a_\mu}\left(\frac{\varphi_{k\nu}}{\varphi}\right)+\sum_{\nu=1}^{m}\frac{\partial}{\partial c_\nu}\left(\frac{\varphi_{k\nu}}{\varphi}\right)\frac{\varphi_{\nu\mu}}{\varphi}=\frac{\partial}{\partial a_\nu}\left(\frac{\varphi_{k\mu}}{\varphi}\right)+\sum_{\nu=1}^{m}\frac{\partial}{\partial c_\nu}\left(\frac{\varphi_{k\mu}}{\varphi}\right)\frac{\varphi_{\nu\nu}}{\varphi}. \tag{58}$$

Die explizite Ausrechnung ergibt zwar symmetrisch gebaute, aber immerhin etwas langwierige Gleichungen als Bedingungen, denen das „Phasenvolumen" („Phasenintegral") als Funktion der Integrationskonstanten und Systemparameter genügen muß, damit adiabatische Invarianten existieren. Die Diskussion dieser Bedingungsgleichungen, also die Charakterisierung der Klasse von mechanischen Systemen, welche adiabatische Invarianten besitzen, werde einer späteren Arbeit vorbehalten.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Über die an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Dampfdruckänderungen.

Von **Manfred Thomä** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1930.)

Es wird die Konstruktion eines Membranmanometers angegeben, dessen Empfindlichkeit bei Benutzung von optischer Interferenz $2 \cdot 10^{-11}$ Atm. für $^1/_{10}$ Breite eines Interferenzstreifens beträgt. Mit Hilfe dieses Manometers wird die Richtigkeit der Thomsonschen Formel für die Dampfdruckänderung an gekrümmten Oberflächen an Isovaleriansäure nachgewiesen. Die Krümmung der Oberfläche wird dabei durch die Kräfte der Oberflächenspannung in Kapillaren bewirkt.

1. Einleitung.

Lord Kelvin* hat, wie bekannt, bereits im Jahre 1870 eine Formel für die Änderung abgeleitet, die der Dampfdruck über einer Flüssigkeit durch die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche erfährt. Wird mit r der Krümmungsradius, mit d die Flüssigkeitsdichte, mit d' die Dampfdichte, mit T die Oberflächenspannung, mit Δp der Unterschied zwischen dem normalen Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche und dem Dampfdruck derselben Flüssigkeit über einer gekrümmten Oberfläche bezeichnet, so gilt die Beziehung

$$\Delta p = T \cdot \frac{d'}{d - d'} \cdot \frac{2}{r}.$$

Obwohl diese Formel, wie erwähnt, schon vor 60 Jahren aufgestellt wurde, ist eine direkte experimentelle Prüfung der Formel bisher nicht erfolgt. Es wird zwar die bekannte Erscheinung, daß in einem Gemisch von verschieden großen Flüssigkeitströpfchen die großen auf Kosten der kleineren wachsen, allgemein durch die Thomsonsche Beziehung erklärt, doch ist meines Wissens auch diese Erscheinung bisher quantitativ nicht verfolgt worden. Nun wird man in die Gültigkeit der Thomsonschen Formel mit Recht großes Vertrauen setzen, da sie mit Hilfe von allgemein gültigen thermodynamischen Prinzipien abgeleitet ist. Eine experimentelle Prüfung der Formel erschien aber unter anderen auch mit Rücksicht auf einige von Sanzenbacher gemachten Beobachtungen erwünscht. Denn die in dem unterzeichneten Institut von Sanzenbacher** ausgeführten Messungen haben gezeigt, daß bei der bekannten Methode zur Bestimmung

* J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) 1869—1872, S. 63ff.
** R. Sanzenbacher, Dissertation Stuttgart 1926.

des elektrischen Elementarquantums nach Millikan Quecksilbertröpfchen in einem Kondensator, in dem sich auch andere Tröpfchen desselben Stoffes befinden, eine anormale Stabilität zeigen, d. h. das gemäß der Thomsonschen Formel zu erwartende Hinüberdestillieren der kleineren Tröpfchen auf die größeren tritt im allgemeinen nicht auf. Erst wenn man besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet, vor allem, wenn die Quecksilberteilchen durch Verdampfen einer ganz frischen Quecksilbermenge in einem sehr reinen Gase hergestellt werden, bekommt man Teilchen, die gemäß der Thomsonschen Formel verdampfen, und die dann, auch wenn sie geladen sind, bis zu den kleinsten Radien herab normale Werte für das Elementarquantum geben, während die „stabilen" Teilchen scheinbar Subelektronen ergeben. Die eben erwähnte Behinderung der Verdampfung läßt vermuten, daß oberflächliche Verunreinigung der verdampfenden Oberfläche hierbei eine Rolle spielen könnte.

Gerade in Hinblick auf diesen Zusammenhang zwischen Unterschreitungen des Elementarquantums mit einer Anomalie des Dampfdruckes erschien eine direkte Prüfung der Thomsonschen Formel nicht überflüssig.

2. Plan der Versuchsanordnung.

a) Tröpfchenmethode. Mit Rücksicht auf die Verwertung der Messungen für die genannten Verhältnisse erschien es wünschenswert, direkt an Tröpfchen die Messungen vorzunehmen. Zu solchen Messungen ist ein Niederschlag notwendig, der aus lauter gleich großen kugelförmigen Tröpfchen besteht und der sich über eine größere Fläche erstreckt. Zunächst mußte also die Möglichkeit der Erzeugung eines solchen Niederschlags untersucht werden. Nachdem die Herstellung des gewünschten Niederschlags durch Kondensation von heißem Quecksilberdampf an Glasflächen, welche auf Zimmertemperatur sich befanden, kein befriedigendes Ergebnis hatte, wurde eine Glasfläche mit einer dünnen Schicht gefrorenen Quecksilbers überzogen. Beim Auftauen dieser Schicht löst sich diese dann in einem Niederschlag auf, der aus lauter nahe gleich großen Quecksilbertröpfchen besteht, deren durchschnittliche Größe von der Stärke der gefrorenen Schicht abhängt. Zunächst wurde untersucht, inwieweit Verunreinigungen den Verdampfungsvorgang beeinflussen; solche Verunreinigungen können vor allem von der Unterlage, an welcher der Niederschlag haftet, herrühren. Die oben erwähnten Beobachtungen von Sanzenbacher ergeben die Wahrscheinlichkeit einer solchen Beeinflussung.

Um den Einfluß solcher Verunreinigungen festzustellen, wurden Niederschläge an gewöhnlichen Glasplättchen, an Glasplättchen, welche zuvor in destilliertem Wasser ausgekocht waren und schließlich an Quarzglasflächen untersucht. Ebenso wurde das Verhalten des Niederschlags einerseits in einer vollkommen fettfreien Atmosphäre und andererseits bei Anwesenheit von Fettdämpfen beobachtet. Aus den angestellten Versuchen läßt sich ein eindeutiges Bild der Erscheinungen nicht gewinnen. Immerhin kann gesagt werden, daß das Vorhandensein von Fettdämpfen die Verdampfungserscheinungen in keiner Weise ändert. Dagegen verdampfen Niederschläge,

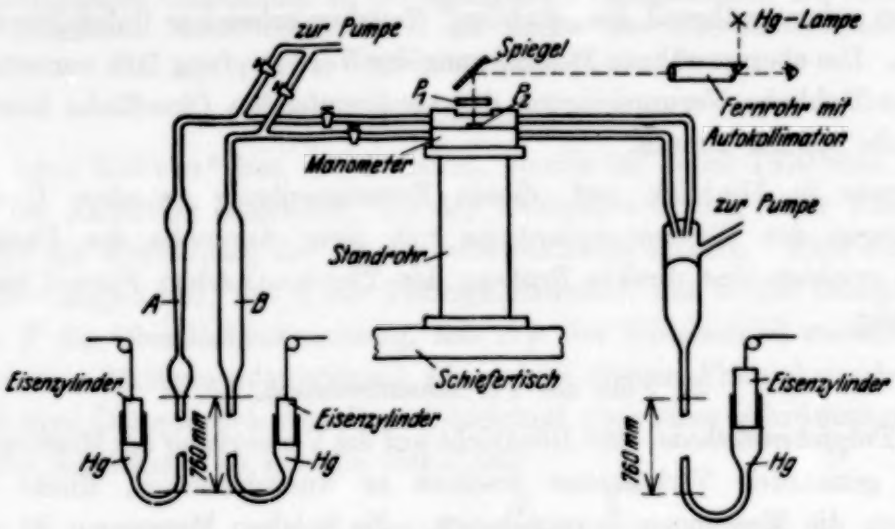


Fig. 1. Allgemeines Schema der Versuchsanordnung.

welche an kurz zuvor ausgekochten Glasplättchen erzeugt wurden, wesentlich rascher als an solchen Glasflächen, welche dieser Prozedur nicht unterworfen waren.

b) Kapillarmethode. Diese Versuche wurden nicht weiter geführt, da die experimentellen Schwierigkeiten sich immer mehr häuften und die Prüfung der Thomsonschen Formel mit einer anderen Methode wesentlich einfacher erreicht werden konnte, nämlich durch Messung des Dampfdrucks an Menisken, welche sich in Kapillaren ausbilden. Die Oberfläche des entstehenden Meniskus kann näherungsweise als kugelförmig betrachtet werden. Unter Berücksichtigung der erreichten Meßgenauigkeit kann man von Korrektionen dieser Näherung absehen. Zur Herstellung verschiedener Krümmungsradien bei einer einzigen Flüssigkeit während derselben Messung wurde eine Kapillare benutzt, deren Durchmesser an verschiedenen Stellen verschiedene Werte hatte. Die Eichung, zu welcher nur ganz geringe Druck-

unterschiede nötig sind, konnte dabei mittels des Gewichtes des eigenen Dampfes der bei der Messung benutzten Flüssigkeit vorgenommen werden.

c) Allgemeines Schema der Versuchsanordnung (Fig. 1). Zur Messung der Druckdifferenz zwischen gesättigtem Dampf über ebener und gekrümmter Flüssigkeitsoberfläche wurde bei den sehr kleinen Werten dieser Druckdifferenz ein statisches Membranmanometer M mit sehr dünner und empfindlicher Membran gewählt. Die eine Kammer des Manometers muß mit der ebenen Flüssigkeitsoberfläche (B), die andere mit dem Meniskus derselben Flüssigkeit in einer Kapillare (A) in Verbindung stehen. Die ebene Flüssigkeitsoberfläche muß zum Zweck der Eichung und der Nullpunktsprüfung, der Meniskus in der Kapillare zum Zweck der Eichung und der Änderung des Krümmungshalbmessers jeweils für sich gehoben und gesenkt werden können. Ferner müssen die beiden Manometerkammern miteinander in Verbindung gesetzt und voneinander getrennt werden können. Dabei ist vor allem zu beachten, daß bei der Trennung der Verbindung der beiden Manometerkammern keinerlei Gasreste frei werden, da ja alle Messungen in vollkommen luftleerer Atmosphäre vorgenommen werden müssen. Die Ausschläge der die beiden Manometerkammern trennenden Membran wurden wegen der Kleinheit der Ausschläge mit optischen Interferenzen gemessen.

3. Versuchsanordnung im einzelnen.

a) Das Manometer. Mit Rücksicht auf die Kleinheit der zu messenden Druckdifferenzen mußte eine möglichst große Membran Verwendung finden. Dies bedingte eine sehr stabile Konstruktion des Manometergehäuses. Andererseits muß der Abstand der beiden zur Interferenz benutzten Platten P_1 und P_2 (Fig. 2) möglichst gering gehalten werden. Endlich mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß der Einbau der Membran unter möglichster Schonung derselben vor sich ging und ein tadelloser luftdichter Abschluß der beiden Manometerkammern erzielt werden konnte. Aus vorstehendem ergab sich dann die Konstruktion des Manometers nach Fig. 2.

b) Herstellung der Membran. Vorversuche mit Glimmermembranen ergaben, daß solche für den vorliegenden Zweck durchaus unbrauchbar waren. Besser geeignet erschienen Celluloidmembranen, auf deren Herstellung in der Folge viel Sorgfalt verwandt wurde.

Dünne Celluloidmembranen stellt man so her, daß man einem Tropfen einer Celluloidlösung die Möglichkeit gibt, sich rasch und stark auszubreiten und dann das Lösungsmittel verdunsten läßt. Anfänglich geschah diese

Ausbreitung auf einer Wasseroberfläche. Die so hergestellten Membranen nehmen aber gern geringe Luftreste aus dem Wasser auf. Wird dann das Manometer nach Einbau der Membran ausgepumpt, so zerplatzen solche mikroskopisch kleinen Luftbläschen und zerstören die Membran. Infolgedessen wurde statt des Wassers eine Quecksilberoberfläche benutzt. Auf die Reinheit des Quecksilbers und die Staubfreiheit der Oberfläche desselben mußte besonders geachtet werden. Auch mußte für gleichmäßige Verdunstung des Lösungsmittels gesorgt werden.

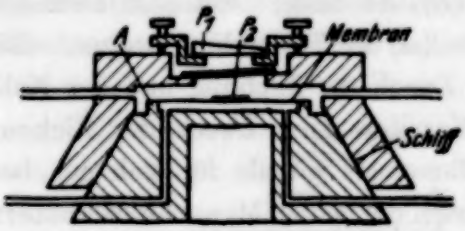


Fig. 2. Das Manometer.

Eine auf diese Art gewonnene Membran hatte eine ungefähre Stärke von $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm. Der Einbau in das Manometer erforderte große Vorsicht. Am besten war Chatterton geeignet; dieser wurde auf den erwärmten Ring A in Fig. 2 aufgetragen und die Membran sogleich hernach aufgelegt und leicht beschwert, so daß sie nach Erkalten des Kittes fest und luftdicht auf dem Ring A haftete, was man leicht mit bloßem Auge feststellen konnte.

c) Der Manometerabschluß. Die ursprüngliche Absicht, die beiden Manometerkammern mittels eines gefetteten Glashahnes gegeneinander abzuschließen, mußte bald aufgegeben werden, da sich ergab, daß bei jeder Bewegung des Hahnkückens Luftreste frei wurden, welche einen Manometerausschlag verursachten, der ein Vielfaches des bei der Messung zu erwartenden Ausschlages darstellte. Fett war also unbrauchbar. Der Verschluß wurde nun aus einem Hahn derart konstruiert, daß das Kücken von oben mittels eines Triebes in das Hahngehäuse heruntergelassen werden konnte, wobei zunächst von der Annahme ausgegangen wurde, daß bei den geringen Druckunterschieden der sehr große Diffusionswiderstand in dem Kapillarspalt des Hahnes eine genügende Absperrung bewirke. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung konnte nicht geprüft werden, da sich ergab, daß die Verhältnisse nicht reproduzierbar waren. Es wurde nun ein Flüssigkeitsabschluß ausgebildet, dessen Einzelheiten aus Fig. 1 ersichtlich sind. Auf diese Weise konnte ein zuverlässiger und gleichzeitiger Abschluß der beiden Kammern von der Pumpleitung und zugleich gegeneinander bewerkstelligt werden.

d) Optische Einrichtung und Beobachtung. Die Interferenzen entstehen zwischen den Platten P_1 und P_2 (Fig. 2). P_1 ist keilförmig geschliffen, um störende Reflexe an der oberen Fläche zu verhindern. P_2 ist ein Galvanometerspiegel, dessen untere Seite geschwärzt ist und der vor dem Zusammen-

bau des Manometers auf die Membran aufgelegt wird. Die Platte P_1 ist auf einem Justiertischchen befestigt. Dann können leicht durch keilförmige Gestaltung des Raumes zwischen den beiden Platten Interferenzstreifen gleicher Dicke hergestellt werden. Wenn nun die Membran unter dem Einfluß einer Druckänderung sich bewegt, so ändert sich auch die Stärke dieses Keiles und das Auszählen der Anzahl der an einer Marke vorbeigewanderten Streifen gibt unter Berücksichtigung der Wellenlänge des benutzten Lichtes sofort das Längenmaß der Ausbuchtung der Membran. Dieses an sich einfache Auszählen der vorbeigewanderten Streifen ist aber nur möglich, wenn keine Erschütterung bei Beginn der Streifenwanderung dieselben zum Verschwinden bringt und wenn das Wandern so langsam vor sich geht, daß das Auszählen überhaupt möglich ist. Da sich ergab, daß bei richtiger Konstruktion und sorgfältiger Betätigung des die beiden Manometerkammern trennenden Abschlusses diese Voraussetzungen erfüllt waren, konnte von der für den Notfall vorgesehenen Anwendung mehrerer Wellenlängen und der photographischen Aufnahme der mit Hilfe eines Geradsichtprismas spektral zerlegten Interferenzstreifen abgesehen werden. Vielmehr konnten alle Messungen allein mit der grünen Quecksilberlinie 5461 vorgenommen werden, und es genügte als optisches Hilfsmittel ein einfaches Interferometer. Wegen der erwähnten Empfindlichkeit der Membran gegen Erschütterungen mußten allerdings die definitiven Messungen in der Nacht nach Beendigung des Straßenbahnverkehrs zwischen 1 und 4 Uhr vorgenommen werden.

Als Meßmarke diente ein kleiner Kreis, welcher auf der oberen interferierenden Platte eingeätzt war. Dieser Kreis hatte einen Durchmesser von 2,5 mm. Die interferierenden Platten liegen horizontal. Da aber aus praktischen Gründen die Beobachtung in horizontaler Richtung erfolgte, wurde der Strahlengang mit Hilfe eines oberflächenversilberten Spiegels um 90° abgelenkt. Die Befestigung dieses Spiegels an einem Kugelgelenk erleichterte die Justierung.

e) Anordnung der Flüssigkeitsspiegel. Die ebene Flüssigkeitsoberfläche wird am besten dadurch hergestellt, daß man ein weites Glasrohr B (Fig. 1) mit etwa 30 mm Durchmesser wählt, so daß in der Mitte desselben eine merklich ebene Oberfläche entsteht. Das Rohr muß genügend lang sein, um auch für die Eichung dienen zu können. Die Kapillare A (Fig. 1) ist entweder konisch ausgebildet; dann hat man alle gewünschten Krümmungen innerhalb eines bestimmten Intervalls zur Verfügung, kann aber den Durchmesser der Kapillare an jeder Stelle nur mit beschränkter Genauigkeit messen. Besser ist es darum, als Rohr A eine Anzahl fest miteinander

verblasener Kapillarstücke von jeweils größerem Durchmesser zu benutzen. Man hat dann nur wenige Krümmungshalbmesser zur Verfügung, kann dieselben aber mit aller wünschenswerten Genauigkeit bestimmen. Oberhalb und unterhalb der Kapillare sind Rohre angebracht, welche denselben Durchmesser haben, wie das zur Herstellung der ebenen Oberfläche dienende Rohr *B*, so daß man sowohl unten wie oben den Nullpunkt der Membran bestimmen kann. Die Flüssigkeit, an welcher die Messungen vorgenommen werden, wird auf einer 76 cm hohen Quecksilbersäule aufgeschüttelt und die Bewegung der beiden Flüssigkeitsspiegel wird dann durch Bewegen der beiden Eisenzylinder (Fig. 1) bewerkstelligt.

4. Messungen und Resultate.

a) Allgemeines. Die Messungen wurden an Isovaleriansäure $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ vorgenommen. Diese Substanz wurde gewählt, weil sie einen passenden Dampfdruck hat, und weil sie den zum Aufkitten der Membran benutzten Chatterton verhältnismäßig nur wenig angreift. Trotzdem darf man, da Valeriansäuredämpfe den Kitt immerhin noch etwas angreifen, das Manometer nur beschränkte Zeit dieser Atmosphäre aussetzen. Dies hat eine Nullpunktswanderung zur Folge, welche aber linear verläuft und über die Zeit der Messungen in erträglichen Grenzen bleibt. Besonderes Augenmerk wurde einem guten Temperaturgleichgewicht gewidmet. Da bei der ausgedehnten Apparatur immerhin mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß durch eine geringe Unterkühlung an beliebiger Stelle ein Niederschlag von flüssiger Valeriansäure sich bilden könnte, wodurch natürlich jede Messung unmöglich gemacht worden wäre, wurde die Temperatur der Flüssigkeit in dem weiten Rohre und in der Kapillare gegenüber der auf Zimmertemperatur befindlichen Apparatur etwas unterkühlt. Diese Unterkühlung geschah mittels eines wassergefüllten Thermostaten, welcher nach außen hin vor jeder Wärmeleitung sorgfältig geschützt war. Das Wasser im Thermostaten wurde durch Rühren öfters gut durchgemischt.

Die zwecks Eichung erzeugte Niveaudifferenz zwischen den ebenen Flüssigkeitsoberflächen in den Rohren *A* und *B* (Fig. 1) wurde mit einem Kathetometer bestimmt. Bei den Messungen der Druckdifferenz zwischen gekrümmter und ebener Oberfläche war es vorteilhaft, den Meniskus im Rohr *A* und die ebene Oberfläche im Rohr *B* nur angenähert auf gleiche Höhe einzustellen und die verbleibende Niveaudifferenz mittels des Kathetometers zu bestimmen und bei der Auswertung der Meßergebnisse zu berücksichtigen.

b) Meßreihe I. Bei diesen Messungen war eine konische Kapillare in die Apparatur eingebaut, deren Durchmesser an den verschiedenen Stellen durch Messen und Wägen eines Quecksilberfadens bestimmt wurden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben. In derselben bedeuten Spalte 1 die Zeiten, zu welchen die Ablesungen vorgenommen wurden. In Spalte 2 wird der jeweilige Ort des Meniskus festgelegt, um später die Größe des Kapillarhalbmessers an dieser Stelle bestimmen zu können; letztere Werte sind in Spalte 9 eingetragen. Die Werte der Spalte 5 werden nach der Messung aus dem Ergebnis der Eichung und unter Berücksichtigung von Spalte 3 eingetragen. Spalte 6 enthält die Nullpunktsausschläge des Manometers. Die durch Addition von Spalte 5 und 6 erhaltenen Werte findet man in Spalte 7. Zieht man diese Korrektionswerte in Spalte 7 von den jeweils beobachteten Ausschlägen in Spalte 4 ab, so erhält man in Spalte 8 die tatsächlichen Ausschläge. Die Werte der Spalte 10 bekommt man als Produkt aus dem erhaltenen Ausschlag (Spalte 8) mit dem zugehörigen Kapillarhalbmesser (Spalte 9). Die Konstanz der Werte der Spalte 10 erlaubt einen Rückschluß auf die Genauigkeit der Messungen. Denn aus der Thomsonschen Formel

$$\Delta p = \frac{T d'}{d - d'} \cdot \frac{2}{r}$$

folgt, da für eine einzelne Meßreihe $T \cdot d'/(d - d')$ konstante Größen sind:

$$\Delta p = k/r \quad \text{oder} \quad \Delta p \cdot r = k,$$

d. h. das Produkt aus der Dampfdruckänderung und dem zugehörigen Kapillarhalbmesser oder, was dasselbe bedeutet, das Produkt aus Membranausschlag und Kapillarhalbmesser muß innerhalb jeder einzelnen Meßreihe konstant sein. Je geringer also die Streuung der Werte der Spalte 10 um den Mittelwert ist, desto größer ist die Meßgenauigkeit.

c) Meßreihe II. Die Werte der Spalte 10 der Tabelle 1 schwanken um etwa 8%. Als hauptsächliche Fehlerquellen kommen in Betracht: Ungenügende Bestimmung der Halbmesser der konischen Kapillare und störende Temperatureinflüsse während der Messung. Es wurde deshalb bei der zweiten Meßreihe ein Kapillarsystem benutzt, welches aus lauter zylindrischen Kapillarstückchen bestand, die verschiedene Halbmesser hatten und miteinander verblasen waren. Zur Erhöhung des Wärmeschutzes wurde die ganze Apparatur in Watte gepackt.

In der Spalte 1 der Tabelle 2 finden wir wieder die Zeiten, zu denen die Ablesungen erfolgten. Die Spalten 2 und 3 enthalten die Höhe des Niveaus in den Rohren A und B (Fig. 1). Die Zahlen stellen direkt die

Tabelle 1.

1 Zeit	2 Abstand des Meniskus vom Bezugspunkt cm	3 Niveaudifferenz der ebenen Oberfläche gegen die Kapillare cm	4 Beobachteter Ausschlag in Streifenbreiten	5 Durch Niveaudifferenz bedingter Ausschlag in Streifenbreiten	6 Nullpunktslage (interpoliert) in Streifenbreiten	7 Durch Gang und Niveaudifferenz bedingter Ausschlag in Streifenbreiten	8 Somit tatsächlicher Ausschlag in Streifenbreiten N	9 Zugehöriger Kapillarhalbmesser r cm	10 Produkt aus Spalte 8 und 9 $N \cdot r$
0 45b	4,47	0	+ 0,6	—	+ 0,6	+ 0,6	0	—	—
0 52	4,47	+ 2,07	— 13,9	Eichung	+ 0,6	+ 0,6	— 14,5	—	—
1 01	4,46	— 2,50	+ 18,0	„	+ 0,6	+ 0,6	+ 17,4	—	—
1 09	4,46	+ 0,01	+ 0,6	0	+ 0,6	+ 0,6	0	—	—
1 25	6,95	— 0,04	— 4,0	+ 0,3	+ 0,7	+ 1,0	— 5,0	0,080	0,400
1 43	8,46	+ 0,01	— 5,4	0	+ 0,7	+ 0,7	— 6,1	0,0615	0,378
1 59	10,05	+ 0,13	— 8,1	— 0,9	+ 0,8	— 0,1	— 8,0	0,046	0,368
2 37	14,23	+ 0,04	— 7,5	— 0,3	+ 0,9	+ 0,6	— 8,1	0,044	0,356
2 58	4,02	+ 0,08	+ 0,4	— 0,6	+ 1,0	+ 0,4	0	—	—
3 10	15,98	— 0,07	— 7,4	+ 0,5	+ 1,0	+ 1,5	— 8,9	0,043	0,383
3 26	17,13	0	— 10,8	—	+ 1,0	+ 1,0	— 11,8	0,033	0,389
3 41	18,25	— 0,01	— 12,0	—	+ 1,1	+ 1,1	— 13,1	0,029	0,380
3 53	4,61	— 0,07	+ 1,7	+ 0,5	+ 1,2	+ 1,7	0	—	—
4 10	4,61	+ 2,12	— 13,2	Eichung	+ 1,2	+ 1,2	— 14,4	—	—
4 15	4,61	— 2,66	+ 19,3	„	+ 1,2	+ 1,2	+ 18,1	—	—
									$\overline{N \cdot r} = 0{,}379$

In Spalte 3 bedeutet +: Die Flüssigkeit steht im weiten Rohre höher als in der Kapillare.

In Spalte 4, 5, 6, 7, 8 bedeutet +: Der Ausschlag geht in der Richtung der nach oben wandernden Streifen.

Die Temperatur des Wassers im Thermostaten betrug während der Messung 14,4° C.

Die Temperatur der Luft betrug während der Messung 14,9° C.

Tabelle 2.

1 Zeit	2 Niveau links (Kapillare) cm	3 Niveau rechts cm	4 Niveaudifferenz der ebenen Fläche gegen die Kapillare cm	5 Zum Niveau gehörendes Kapillarstück	6 Beobachteter Ausschlag in Streifenbreiten	7 Durch Niveaudifferenz bedingter Ausschlag in Streifenbreiten	8 Nullpunktslage (interpoliert) in Streifenbreiten	9 Durch Gang und Niveaudifferenz bedingter Ausschlag in Streifenbreiten	10 Tatsächlicher Ausschlag in Streifenbreiten N	11 Zugehöriger Kapillarhalbmesser r cm	12 Produkt aus Spalte 10 und 11 $N \cdot r$
0 18h	24,50	24,51	+ 0,01	—	+ 1,1	— 0,06	+ 1,2	+ 1,1	0	—	—
0 29	24,50	26,64	+ 2,14	—	— 11,8	Eichung	+ 1,3	+ 1,3	— 13,1	—	—
0 38	24,50	23,12	— 1,38	—	+ 10,3	„	+ 1,3	+ 1,3	+ 9,0	—	—
0 55	13,53	13,56	+ 0,03	7	— 3,4	— 0,18	+ 1,4	+ 1,2	— 4,6	0,082	0,377
1 11	12,27	12,19	— 0,08	6	— 5,2	+ 0,48	+ 1,4	+ 1,9	— 7,1	0,055	0,390
1 36	10,01	10,07	+ 0,06	5	— 5,8	— 0,36	+ 1,5	+ 1,1	— 6,9	0,055	0,379
1 58	8,22	8,17	— 0,05	4	— 5,6	+ 0,30	+ 1,6	+ 1,9	— 7,5	0,052	0,390
2 16	22,87	22,92	+ 0,05	—	+ 1,3	— 0,30	+ 1,6	+ 1,3	0	—	—
2 35	5,86	5,93	+ 0,07	3	— 8,4	— 0,42	+ 1,7	+ 1,3	— 9,7	0,038	0,368
2 58	4,03	4,04	+ 0,01	2	— 11,7	— 0,06	+ 1,7	+ 1,6	— 13,3	0,029	0,386
3 20	24,03	24,09	+ 0,06	—	+ 1,4	— 0,36	+ 1,8	+ 1,4	0	—	—
3 31	24,03	23,12	— 0,91	—	+ 7,6	Eichung	+ 1,8	+ 1,8	+ 5,8	—	—
3 49	6,13	6,14	+ 0,01	3	— 8,4	— 0,06	+ 1,9	+ 1,8	— 10,2	0,038	0,388
4 03	3,97	4,02	+ 0,05	2	— 12,0	— 0,30	+ 1,9	+ 1,6	— 13,6	0,029	0,394
4 22	24,63	24,61	— 0,02	—	+ 2,1	+ 0,12	+ 2,0	+ 2,1	0	—	—
4 32	10,14	10,12	— 0,02	5	— 4,7	+ 0,12	+ 2,0	+ 2,1	— 6,8	0,055	0,384
											$\overline{N \cdot r} = 0,384$

In Spalte 4 bedeutet +: Die Flüssigkeit steht im weiten Rohre höher als in der Kapillare.

In Spalte 6, 7, 8, 9, 10 bedeutet +: Der Ausschlag geht in der Richtung der nach oben wandernden Streifen.
—: Ausschlag geht in der umgekehrten Richtung.

Lufttemperatur: 14,1° C.

Wassertemperatur: 13,6° C.

am Kathetometer abgelesenen Werte dar. Aus Spalte 5 ergibt sich, in welchem Kapillarstück sich der Meniskus während der Messung befand; die Spalte 11 liefert den dazugehörigen Kapillarhalbmesser. Die Differenz der Spalten 2 und 3 enthält Spalte 4. Nach Beendigung der Messung wird Spalte 7 an Hand der Ergebnisse der Eichung und unter Berücksichtigung der Spalte 4 ausgefüllt. Der Gang des Nullpunkts in Spalte 8 enthält neben einzelnen direkt gemessenen Werten die übrigen, welche durch

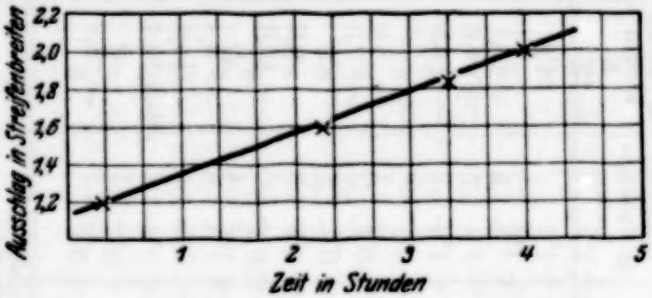


Fig. 3. Gang des Nullpunktes für die Meßreihe II.

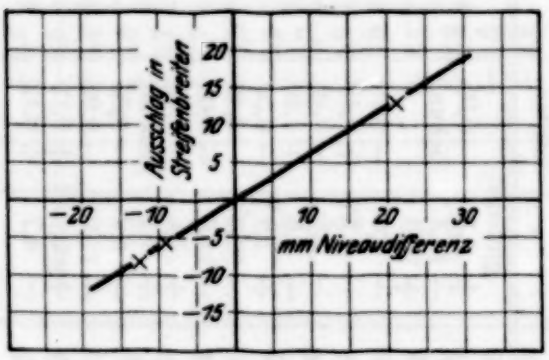


Fig. 4. Ergebnisse der Eichung der Meßreihe II.

Interpolation erhalten wurden. Spalte 9 ist durch die Summe von Spalte 7 und 8 gebildet, während Spalte 10 den tatsächlichen Ausschlag als Ergebnis der Differenz zwischen Spalte 6 und 9 enthält. Spalte 12 enthält wieder das Produkt aus Spalte 10 und 11, und man sieht, daß die Meßgenauigkeit im Vergleich zu den Messungen der Meßreihe I verbessert werden konnte.

Der Gang des Nullpunktes und die Ergebnisse der Eichung und Messung sind in Fig. 3, 4 und 5 graphisch dargestellt.

d) Die Empfindlichkeit des Manometers. Aus den Ergebnissen der Meßreihen I und II kann die sehr große Empfindlichkeit des benutzten Membranmanometers ausgerechnet werden. Wir entnehmen beispielsweise aus der Meßreihe I, daß eine Niveaudifferenz von 2,07 cm zwischen den

beiden ebenen Flüssigkeitsoberflächen in den Rohren A und B einen Membranausschlag von $N' = 14{,}5$ Streifenbreiten bewirkt. Das Manometer mißt hierbei den Druck einer Dampfsäule von $h = 2{,}07$ cm Höhe. Nun ist das Dampfgewicht der benutzten Isovaleriansäure bei Zimmertemperatur rund 1,43 Dyn/Liter*. Daraus erhält man das Gewicht eines Kubikzentimeters Dampfes zu $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ Dyn. Einer Niveaudifferenz von 2,07 cm entspricht somit ein Druckunterschied von $2{,}07 \cdot 1{,}43 \cdot 10^{-3} = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ Dyn/cm². Dem Vorbeiwandern eines einzigen Streifens vor der Meßmarke entspricht dann eine Druckdifferenz von $3{,}0 \cdot 10^{-3}/14{,}5$

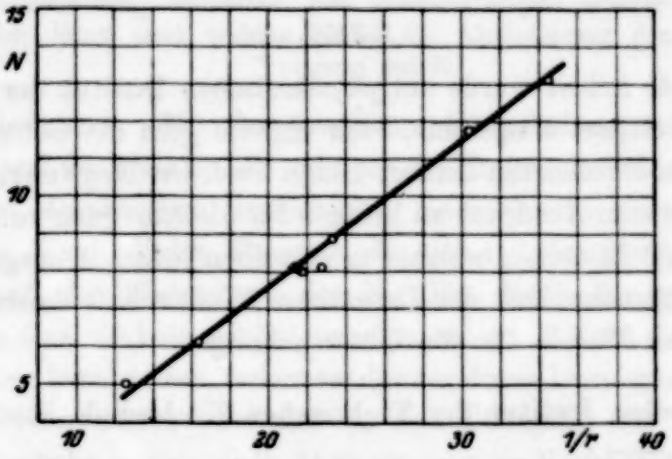


Fig. 5. Ausschlag N in Funktion von $1/r$ für Meßreihe II.
($N \cdot 1/r$ muß nach der Thomsonschen Formel konstant sein.)

$= 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ Dyn/cm². Bei einer Meßgenauigkeit von $^1/_{10}$ Streifenbreite erhält man also die sehr große Manometerempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm² = rund $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg = rund $2 \cdot 10^{-11}$ Atm.

5. *Vergleich mit der Thomsonschen Formel.*

Zur Prüfung der Ergebnisse der Messungen vergleichen wir die gemessenen mit den nach der Thomsonschen Formel berechneten Werten der Dampfdruckänderung. Wenn wir d' gegen d vernachlässigen, lautet die Thomsonsche Formel $\Delta p = T \cdot d'/d \cdot 2/r$. Andererseits ist gemäß der Eichung $\Delta p = N/N' \cdot h \cdot d' \cdot g$, wobei N' der Streifenausschlag bei der Eichung, h die Höhendifferenz der Flüssigkeitsspiegel bei der Eichung, N der gemessene Streifenausschlag und g die Schwerebeschleunigung ist. Daraus folgt

$$\frac{N \cdot h \cdot d' \cdot g}{N'} = T \cdot \frac{d' \cdot 2}{d \cdot r} \quad \text{oder} \quad N \cdot r = \frac{N' \cdot T \cdot 2}{h \cdot g \cdot d}.$$

* Berechnet aus Sättigungsdampfdruck (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1366) und Molekulargewicht.

Dabei enthält die linke Seite nur gemessene, die rechte Seite außer den Eichungswerten nur bekannte Werte. Diese bekannten Werte T und d nehmen wir aus Landolt-Börnstein wie folgt:

Oberflächenspannung der Isovaleriansäure gegen den eigenen Dampf bei 13,6° C $T^* = 25{,}9$ Dyn/cm, Flüssigkeitsdichte $d^{**} = 0{,}94$ g/cm³. Damit erhalten wir dann für die rechte Seite obiger Gleichung 0,403, während der gemessene Wert 0,384 ist (Tabelle 2, Spalte 12). Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ist in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messung recht befriedigend.

Schluß.

Vorliegende Arbeit wurde am physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Ich ergreife gern die Gelegenheit, auch hier meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Regener, meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck zu bringen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das rege Interesse, welches er derselben jederzeit entgegengebracht hat. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung von Mitteln für die Untersuchungen.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.

* Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 236.
** Ebenda S. 372.

Über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Platin bei Entgasung im Hochvakuum und nachfolgender Beladung mit Wasserstoff.

Von **Klara Weil** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930.)

Es soll untersucht werden, inwieweit die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Platinbandes bei dessen Entgasung im Hochvakuum durch nachfolgende Beladung desselben mit Wasserstoffgas wieder rückgängig gemacht werden kann und welche Rolle die Aktivierung des Pt bei diesem Vorgang spielt.

I. Einleitung. Mit der jeweiligen Gasbeladung ändert sich auch der Widerstand der Metalle. Es entsteht die Frage, ob und in welcher Weise die in dem Metallgefüge enthaltenen Gasmolekeln dessen Widerstand beeinflussen. Nach all den Theorien, die sich mit der Struktur der Metalle befassen, muß der Widerstand des Metalles durch die in ihrem Gefüge absorbierten Gasmolekeln erhöht werden, sei es, daß sie die Beweglichkeit der Elektronen herabsetzen, indem sie den für deren Durchgang freistehenden Metallraum vermindern, oder daß sie den Übergang der Elektronen von einer Quantenbahn in dem einen Atom zu einer im Nachbaratom erschweren, weil dann dieser Elektronenübergang zwischen verschiedenartigen Atomen schwieriger zustande kommt.

Eine Reihe experimenteller Arbeiten* sucht die Widerstandsänderungen zu ermitteln, welche das Metall durch Gasaufnahme bzw. -abgabe erfährt. Der Gasgehalt des Metalles wird durch Evakuieren und auch durch Gaseinlaß in den ihn umgebenden Raum, sowie durch besondere Glühverfahren (Aktivierung des Metalles**) geändert und die auftretenden Widerstandsänderungen unter sonstigen konstanten Bedingungen messend verfolgt. Die Versuche wurden hauptsächlich an den Edelmetallen Pt und Pd ausgeführt, um die störenden Einflüsse chemischer Veränderungen zu vermeiden.

Für Palladium stimmen die meisten Untersuchungen bezüglich einer gesetzmäßigen Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Gasgehalt in ihren Ergebnissen überein. Die Widerstandsänderungen sind sehr groß, sie ergaben bei H_2-Absorption eine Erhöhung des Widerstandes auf das doppelte des Anfangswertes, und diese Widerstandserhöhung konnte dann

* Literaturangaben bei A. Puodziukynas, ZS. f. Phys. **46**, 253, 1927.
** M. A. Schirmann, Phys. ZS. **27**, 748, 1926.

bei der Entgasung wieder gänzlich rückgängig gemacht werden*. Doch hat diese enorme Gasaufnahme und -abgabe auch eine Strukturänderung des Palladiums zur Folge, die sogar mit freiem Auge leicht sichtbar ist.

Beim Platin hingegen ist nach entsprechender Vorbehandlung (Rekristallisation) mit Strukturänderungen höchstens im Ausmaß einer durch die Gasaufnahme bzw. -abgabe eintretenden Änderung der Atomabstände zu rechnen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Platin nur sehr kleine Gasmengen zu absorbieren imstande ist. Aber auch diese kleinen Gasmengen aus dem Platin auszutreiben, ist außerordentlich schwierig, es erfordert eine weitgehende Vervollkommnung der Vakuumtechnik, und außerdem besteht dann immer noch die Gefahr, daß die erfolgte Gasabgabe zurückgebildet wird, da alle Teile der Apparatur in gewissem Ausmaße als Gasquellen anzusprechen sind und wieder eine Gasbeladung des nunmehr aktivierten Versuchsdrahtes bewirken können. Dieser Sachverhalt läßt begreiflich erscheinen, weshalb alle bisherigen Versuche mit Platin widersprechende Resultate zeitigten. So erhielten H. Kleine** und K. Bennewitz und P. Günther*** mit fortschreitender Entgasung immer Widerstandsabnahme; dagegen beobachteten R. Suhrmann**** und K. Herrmann† die entgegengesetzte Abhängigkeit.

II. Gang der Untersuchung und deren Ergebnisse. Der Zweck vorliegender Untersuchung †† war, die Versuche von H. Kleine†††, die am hiesigen Institut ausgeführt wurden, weiter fortzusetzen. Die zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Hochvakuumanlage war die von H. Kleine, an der nur einige, meist unwesentliche Änderungen vorgenommen wurden.

Als Vorvakuumpumpe diente eine Wasserstrahl- und eine Ölstiefelpumpe, die im Vorvakuum einen Druck von 3 bis 4 mm aufrechterhielt. Das Hochvakuum stellte ein Quecksilberdampfstrahlpumpenaggregat aus Quarz her. Zur Druckmessung diente ein Mac Leodsches Vakuummeter, dessen Meßbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$ Hg reichte. Noch bessere Vakua wurden aus der Länge des in der Meßkapillare hängenbleibenden Hg-Fadens geschätzt. Das Hochvakuum war von den übrigen Teilen der Apparatur durch einen Hg-Barometerverschluß abgeschlossen. Die Glasverbindungen

* A. Puodziukynas, l. c.
** H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.
*** K. Bennewitz und P. Günther, ZS. f. phys. Chem. **111**, 257, 1924.
**** K. Suhrmann, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1923.
† K. Herrmann, Ann. d. Phys. **77**, 503, 1925.
†† Welche von Fr. Dr. M. A. Schirmann angeregt und geleitet wurde.
††† H. Kleine, l. c. S. 5.

wurden möglichst kurz und breit gehalten, um die Pumpgeschwindigkeit voll ausnutzen zu können.

Da für die Versuche am Pt-Band die dauernde Erhaltung höchster Vakua von besonderer Wichtigkeit war, mußte dafür Sorge getragen werden, daß keine Hähne, Schliffe oder Metallteile, die für Gasabgabe hauptsächlich in Betracht kämen, im Hochvakuumraum vorhanden seien. Derartige Fehlerquellen kamen also nicht in Betracht, so daß nur noch die Gasabgabe der Glaswände zu vermeiden war. Da die von den inneren Glaswänden adsorbierten Gase sowie die an denselben haftende Wasserhaut durch andauerndes Pumpen im Hochvakuum nicht zu entfernen sind, was aus der raschen Verschlechterung hoher Vakua in dem durch den Barometerverschluß abgesperrten dichten Hochvakuumraum leicht zu ersehen ist, wurde zur Entgasung der Glaswände die Schirmannsche Methode der „elektrodenlosen Entgasung"* (durch Ionenbombardement) angewendet. Diese besteht darin, daß an die Glaswände der Apparatur an beliebigen Stellen Außenelektroden für hochfrequente Hochspannung angelegt werden, so daß im Röhreninnern ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld hervorgerufen wird. Die Hg-Dampfionen im Innern der Apparatur, die nun durch das Feld beschleunigt werden, lösen durch ihr Anprallen an die Glaswände die dort haftenden Gasmolekeln los und besorgen dadurch die Entgasung der Glaswände.

Das Ausfrieren der Hg-Dämpfe durch flüssige Luft erübrigte sich, da die diesbezüglichen Versuche von H. Kleine erwiesen haben, daß Hg-Dämpfe auf die Leitfähigkeit des Platins gar keinen Einfluß haben. Auf die Entgasung des Versuchsrohres durch Erhitzen wurde mit Rücksicht auf die oben erwähnte zweckmäßigere Entgasungsmethode verzichtet.

Die Dimensionen des Versuchsgefäßes (Länge 13,5 cm, Breite und Höhe 7 cm) waren darum so gewählt, damit der unmittelbare Einfluß der Gefäßwände, d. h. die Gasabgabe auf das Versuchsband vermindert werde. Die Versuche wurden an einem Pt-Band ausgeführt, dessen Länge 13 cm, Breite 1 mm und Dicke 0,01 mm betrug. An die Enden dieses Bandes waren kurze, dicke Pt-Drähte (0,5 mm Durchmesser) angeschweißt, mittels welcher das Versuchsband in das Versuchsrohr eingeschmolzen wurde, und zwar so, daß von den Einschmelzdrähten nur ganz wenig in den Versuchsraum hineinragte. Außen waren an die Pt-Drähte Kupferdrähte von 3 mm Dicke angeschweißt. Aus solchen 3 mm dicken Kupferdrähten bestanden auch alle Zuleitungen zu der Meßbrücke.

* M. A. Schirmann, Phys. ZS. **25**, 631, 1924; **27**, 660, 1926.

Die Widerstandsmessungen erfolgten an einer Wheatstonschen Brücke von 8 m Länge. Als Vergleichswiderstand diente ein Präzisionswiderstand von 1 Ohm. Die Brückenmessungen geschahen mit einem Galvanometer von einer Empfindlichkeit von $9 \cdot 10^{-7}$ Ohm/pars. Der Gleichstrom für die Brückenmessungen hat eine Stärke von 20 mA nie überschritten. Die eigentliche Widerstandsmessung erfolgte auf die Weise, daß aus je 18 Messungen ein Einzelwert als Mittelwert errechnet wurde. Der Meßfehler betrug weniger als $2 \cdot 10^{-3}$ Ohm. Vor Ausführung der Messungen wurde immer abgewartet, bis das Versuchsband mit dem Außenraum ins Wärmegleichgewicht (Zimmertemperatur) gekommen war.

Die Versuche von H. Kleine haben ergeben, daß durch bloße Evakuation der Versuchsapparatur keine Widerstandsänderung des Platins zu erreichen ist; d. h. daß der geringe Gasgehalt des Platins so stark an das Metall gebunden ist, daß das Abpumpen als alleiniges Entgasungsmittel nicht genügend wirksam ist; dazu ist vielmehr die Aktivierung des Metalls notwendig. Unter Aktivierung eines Metalls versteht man ein Verfahren*, das eine solche „Auflockerung" des Metallgefüges bewirkt, daß ein Diffundieren von Gasteilchen durch das Metall in hohem Maße erleichtert wird. Dieses Aktivierungs- bzw. gleichzeitige Entgasungsverfahren besteht in oftmaligem intermittierendem Glühen im Hochvakuum bei ständigem Betrieb der Hochvakuumpumpe. Die durch die Aktivierung bewirkte „Lockerung" des Metallgefüges ermöglichte erst dessen Gasabgabe. Gleichzeitig mit der Gasabgabe trat eine Widerstandsänderung ein und zwar eine Abnahme des Widerstandes, die nachweisbar eine Folge der Entgasung des Platindrahtes war.

Die vorliegenden Versuche bezweckten erstens eine Reproduktion der Kleineschen Resultate, d. h. es sollte das bereits einmal geglühte (rekristallisierte) Metall mittels intermittierendem Glühen im Hochvakuum möglichst weitgehend aktiviert und entgast werden. In diesem vorgerückten Entgasungszustand, aus der Widerstandsänderung erschlossen, sollte dann zweitens eine Gasbeladung des Drahtes vorgenommen werden, und zwar entweder durch Zuführung von Gas (H_2) in statu nascendi und Glühen in diesem Gase bei Atmosphärendruck, oder wenn dieses Verfahren sich als zu wenig wirksam erweisen sollte, auf elektrolytischem Wege. Doch da sich das erste Verfahren als voll wirksam erwiesen hatte, wurde von der Anwendung des zweiten Verfahrens im Laufe dieser Untersuchung abgesehen.

---

* M. A. Schirmann, Phys. ZS. **27**, 749, 1928.

Zu Beginn der Versuche wurde die Apparatur sorgfältig entgast. Als die Glaswände beim Stehen im Hochvakuum nur mehr ganz minimale Gasmengen abgaben, wurde das Versuchsgefäß mit dem Platinband angeschmolzen.

Das erste Ziel der Versuche war, das Pt-Band im äußersten Hochvakuum zur Gasabgabe zu veranlassen.

Nach Festlegung des Anfangswertes wurde rasch nacheinander evakuiert. Zuerst auf Wasserstrahlvakuum, wobei keine Widerstandsänderung erfolgte, dann auf Hochvakuum; dabei war eine geringe Widerstandserhöhung von $1 \cdot 10^{-3}$ Ohm zu verzeichnen, was wahrscheinlich auf Rechnung der nur im Hochvakuum zu entfernenden Wasserhaut zu setzen ist*. Nach mehrmaliger wiederholter elektrodenloser Entgasung, deren Gesamtdauer 45 Minuten betrug, nahm der Widerstand ohne Glühen im Hochvakuum ein wenig ab.

Nun wurde Wasserstoff, der durch Elektrolyse entwickelt und nachher noch sorgfältig gereinigt und getrocknet war, in die Apparatur eingelassen. Im Wasserstoff von Atmosphärendruck blieb der Widerstand wesentlich unverändert. Nachdem das Platinband versuchshalber einige Tage in H_2-Atmosphäre gestanden war, wurde es 2 Stunden lang in Wasserstoff (bei einem Druck von 760 mm Hg) auf hohe Temperaturen (helle Rotglut) geglüht (maximale Stromstärke 4,6 Amp.), um bei späterem Glühen im Hochvakuum eventuell eintretenden Strukturänderungen dadurch vorzubeugen, daß die vollständige Rekristallisation bereits vor Beginn der eigentlichen Versuche veranlaßt wurde. Dabei ist eine kleine Widerstandserhöhung eingetreten. Dieser Widerstandswert ist somit als Anfangswert für die eigentliche Versuchsreihe anzusehen. Es wurde dann evakuiert, die Glaswände neuerlich entgast. Der Widerstand blieb innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Nun wurde mit der Entgasung des Platinbandes begonnen. Währenddessen stand die Hochvakuumpumpe ganztägig in Betrieb; bei Nacht wurde der Hochvakuumraum durch den Barometerverschluß abgesperrt. Das Pt-Band wurde durch Glühen mittels Gleichstrom und zwar fortlaufend mehrere Tage und jedesmal durch mehrere Stunden durch hohe Temperaturen unter wechselnden Abkühlungen nach der im vorhergehenden beschriebenen Aktivierungsmethode vorbehandelt. Die Glühstromstärke wurde im Anfang zu 1,3 bis 1,4 Amp. gewählt (schwache Rotglut). Der Widerstand des Pt-Bandes nahm während der durch die Aktivierung bedingten Entgasung

* A. Puodziukynas, l. c.

langsam, aber ständig ab. Bei erhöhter Glühtemperatur, die der größeren Stromstärke von 1,6 bis 1,8 Amp. entsprach (helle Rotglut), ging der Widerstand sogar stark zurück.

Nach 12 Stunden Gesamtglühdauer betrug die Widerstandsabnahme 1% des Anfangswertes. Sehr interessant war die Beobachtung, daß bei geschlossenem Barometerverschluß über Nacht der Widerstand des nunmehr stark aktivierten Versuchsbandes immer regelmäßig um 2 bis $8 \cdot 10^{-3} \Omega$ wieder zunahm, was nur von der im abgeschlossenen Hochvakuumraum begünstigten Gasbeladung herrühren konnte (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Widerstandsänderungen im Verlauf der ersten Entgasungsperiode (vgl. Fig. 1).

Behandlung des Drahtes	Zeit Stunden	Widerstand Ohm
Vor der Entgasung	—	1,0371
Nach der ersten Entgasung.	Gesamtglühdauer 5	1,0313
Nach bloßem Stehen im Hochvakuum bei geschlossenem Barometerverschluß .	Dauer 12	1,0336
Nach der zweiten Entgasung	Gesamtglühdauer 5	1,0285
Nach bloßem Stehen im Hochvakuum .	Dauer 10	1,0312
Nach der dritten Entgasung	Gesamtglühdauer 3	1,0257

In diesem Stadium der Untersuchung brach eine der äußeren Schweißstellen Pt—Cu ab. Damit die Kontinuität der Versuchsreihe nicht gestört werde, wurde nun ein Hg-Kontakt hergestellt, dessen Gesamtwiderstand (der selbstverständlich in Rechnung gezogen wurde) $16 \cdot 10^{-3}$ Ohm betrug und der sich — vorher überprüft — im ganzen Verlauf der weiteren Untersuchungen als ganz zuverlässig erwies. Nach fortgesetzter Entgasung war eine neuerliche Widerstandsabnahme von 2,5% zu verzeichnen. Die Abnahme des Widerstandes und dessen Verlauf während der ganzen Entgasungsperiode ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Nach Beendigung der Entgasung blieb das Band bei geschlossenem Barometerverschluß noch eine Woche im Hochvakuum; während dieser Zeit war eine weitere kleine Widerstandsabnahme des aktivierten Materials zu beobachten. Das Vakuum verschlechterte sich in dieser Woche im Ganzen nur um $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, ein Zeichen der weitgehenden Entgasung nicht nur der Apparaturwände, sondern auch des Versuchsbandes.

Im Laufe der Entgasung nahm der Gesamtwiderstand des Pt-Bandes im Ganzen um mehr als 3,5% ab. Bei Kleine war die Widerstandsabnahme des Pt-Drahtes mehr als 10%; der Grund für diesen Unterschied ist darin zu suchen, daß bei annähernd gleichem Gesamtwiderstand unser Versuchs-

band eine viermal kleinere Masse hatte, weshalb selbstverständlich weniger Gas abgegeben werden konnte. Der kontinuierliche Verlauf der Widerstandskurve (siehe Fig. 1) ist durch einen Sprung unterbrochen. Über die Natur dieses Sprunges haben wir bei der späteren Wiederholung der Entgasung Aufschlüsse zu erhalten versucht.

Es wurde nun eine weitere Entgasung nicht mehr vorgenommen, da zu erwarten war, daß der bisher erreichte Entgasungszustand des Versuchsbandes eine Gasaufladung desselben schon in genügendem Maße ermöglichen

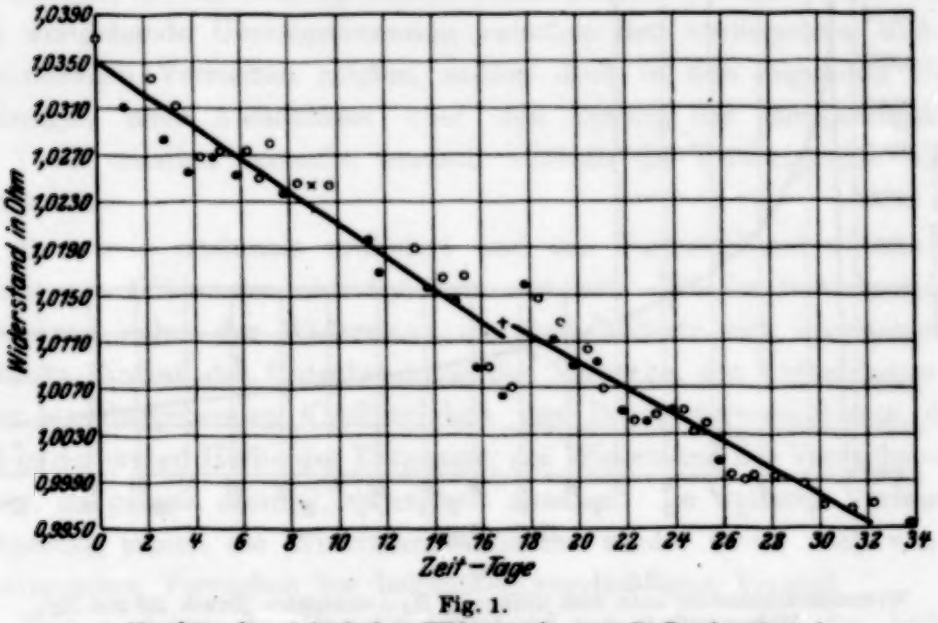


Fig. 1.
Abnahme des elektrischen Widerstandes von Pt-Band während der Entgasung mit der Zeit.

○ Werte, gemessen nach der Aktivierung
● Werte, gemessen am folgenden Tag
× Der neue Kontakt angebracht
⊙ Wasserstoff-Einlaß
† Vgl. S. 242 und S. 246.

werde. Daß die vorhergehende Aktivierung des Versuchsbandes eine notwendige Bedingung für die Gasbeladung ist, zeigt der früher ausgeführte Versuch, bei dem zum Zwecke der Rekristallisation das Versuchsband ohne vorherige Aktivierung in H_2 mehrere Stunden bei heller Rotglut geglüht wurde, wobei sich der Widerstand beinahe gar nicht geändert hat. Die Gasbeladung erfolgte in üblicher Weise durch Glühen des Versuchsbandes bei verhältnismäßig hohen Gasdrucken. Von elektrolytischer Gasbeladung des Versuchsbandes wurde, da die genannte Methode schon erfolgreich war, abgesehen.

Zum Zwecke der Gasbeladung wurde nun Wasserstoff, der nach der bereits oben erwähnten Methode hergestellt war, also in statu nascendi, in die hochevakuierte Apparatur eingelassen und zwar bis zu einem Druck

von 250 mm Hg; der Widerstand blieb bei kaltem Draht innerhalb 10 Tage im Mittel derselbe, jedoch mit großen Schwankungen, um $4 \cdot 10^{-3}$ Ohm, also außerhalb der Fehlergrenze.

Dann wurde das Platinband geglüht (Druck 250 mm Hg), und zwar viel schwächer, als das bei den vorhergehenden Glühungen der Fall war, da auf den neu angebrachten (gekitteten) Hg-Kontakt Rücksicht genommen werden mußte; das sehr schwache Glühen war auch in Hinsicht auf eine

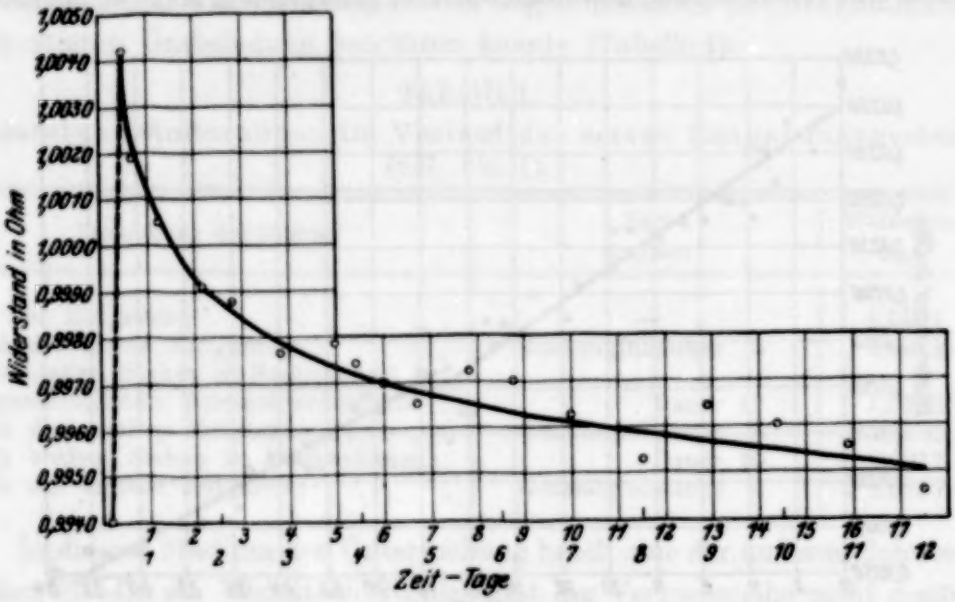


Fig. 2.

Widerstandszunahme nach dem Glühen in H_2-Atmosphäre (Druck 250 mm Hg). Widerstandsabnahme mit der Zeit zuerst in H_2-Atmospäre (Druck 250 mm Hg), hernach in Hochvakuum.

———— Glühen in Wasserstoff

⟊ Evakuieren auf Hochvakuum.

dadurch vermiedene etwaige Strukturänderung günstig. Trotzdem ist nach dem Glühen im Wasserstoff der Widerstand erheblich gestiegen, und zwar beiläufig um 1% des Gesamtwertes (Fig. 2). Diese Widerstandserhöhung ging dann wieder in der nächsten Zeit fast ganz zurück; in 2 bis 3 Tagen war ein angenähert konstanter Wert erhalten und zwar ein etwas höherer als der Ausgangswert, der beim bloßen Evakuieren auf Hochvakuum nur mehr um sehr wenig zurückging (Fig. 2). Das auf diese Weise vom Pt aufgenommene H_2-Gas war also nur leicht gebunden; ein Umstand, der darauf hinweist, daß es sich hier um keine stabile „Pt-H_2"-Verbindung handeln kann*.

* Vgl. A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **88**, 103, 451, 1914; K. Bennewitz und P. Günther, ebenda **111**, 257, 1924.

Nun mußten die Versuche wegen der Sommerferien unterbrochen werden, und da es nicht ratsam war, die Apparatur die ganze Zeit hindurch ohne Aufsicht mit Wasserstoffgas gefüllt stehen zu lassen, wurde die Apparatur mit getrockneter Luft von 1 Atm. gefüllt. Beim Lufteinlaß erhöhte sich der Widerstand ein wenig. Durch diese Vorsichtsmaßnahme war nun aber die Versuchsreihe gestört und ein unregelmäßiges Verhalten des Widerstandes bei der Wiederaufnahme der Untersuchungen nach längerer Unterbrechungsdauer zu erwarten.

Obwohl die im vorhergehenden beschriebenen Versuchsreihen bereits eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den vorliegenden und den Kleineschen Versuchen zeigten, sollten doch in den folgenden Untersuchungen noch Aufschlüsse über den Sprung der Entgasungskurve Fig. 1 zu erhalten versucht werden, weshalb die Versuchsreihe wiederholt wurde.

Es wurde nochmals evakuiert und das Versuchsband durch intermittierende Glühungen aktiviert bzw. entgast. Mit der fortschreitenden Entgasung nahm der Widerstand ab, doch äußerte sich inzwischen der störende Einfluß der Unterbrechung der Versuche, des Lufteinlasses und einer vorübergehenden Undichtigkeit des Barometerverschlusses darin, daß in der ersten Hälfte der Entgasung der Widerstand des Versuchsbandes öfters, im ganzen dreimal, sprunghaft zunahm. Im weiteren Verlauf der Entgasung erhielt die Widerstandsabnahme wieder ihren, noch von den Kleineschen Versuchen her bekannten regelmäßigen Verlauf.

Erst nachdem der Gesamtwiderstand um weitere 2% des Anfangswertes zurückgegangen war, wurden die Versuche abgeschlossen.

Zur Entgasung des Platinbandes wurde ein Verfahren verwendet, das auch bei anderen Metallen (z. B. Pd) und zuerst am Wolfram* zum gleichen Zwecke angewandt wurde. Analog diesen Untersuchungen war das Resultat des Verfahrens eine Entgasung des Versuchsbandes, die mit einer Abnahme des elektrischen Widerstandes verbunden war. Daß es sich dabei tatsächlich um eine Gasabgabe handelt, war daraus ersichtlich, daß, wenn das Entgasungsverfahren auch nur eine kurze Zeit im abgesperrten Raum — von der Hochvakuumpumpe getrennt — angewendet wurde, der Druck, der zu Anfang des Versuchs weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg betrug, im Verlauf desselben um einige Zehnerpotenzen größer wurde, was in Anbetracht der gut entgasten Apparatur (Blindversuche an gut entgastem Glas allein zeigten eine solche Druckerhöhung nicht) nur

* M. A. Schirmann, l. c.

auf die durch das Verfahren veranlaßte Gasabgabe des Drahtes zurückzuführen ist.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Zeit-Widerstandskurve während der Entgasung, aus dem zu ersehen ist, daß die Widerstandswerte, gemessen nach dem Einstellen des Glühverfahrens unmittelbar nach dem Erkalten des Versuchsbandes meistens kleiner sind als die Widerstandswerte, die an den darauffolgenden Tagen vor Beginn der Entgasung gemessen wurden. Diese partiellen Widerstandserhöhungen können nur der Gasbeladung zugeschrieben werden, der das bereits aktive Versuchsband beim Stehen im abgeschlossenen Hochvakuumraum ausgesetzt war.

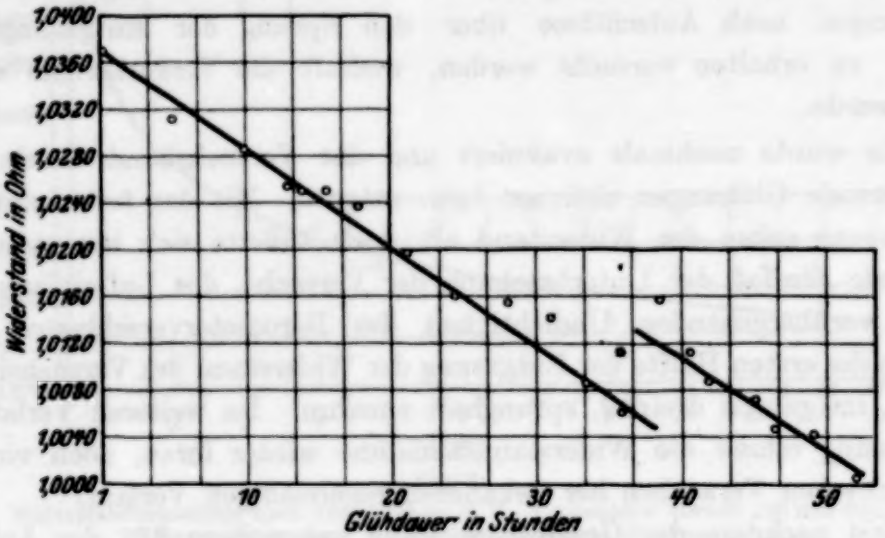


Fig. 3.
Abnahme des Widerstandes mit der Glühdauer.
* Vgl. S. 242 und S. 246.

Die Abhängigkeit des Entgasungszustandes des Drahtes und damit gleichlaufend die Abhängigkeit der Widerstandsabnahme von der Dauer der Entgasung ist eine lineare (Fig. 3), übereinstimmend mit den Kleineschen Resultaten.

Bei der Gasbeladung war wieder zu sehen, daß das Platin in seinem Verhalten keine Abweichung von den anderen Metallen zeigt. Obzwar wegen der oben erwähnten Nebenumstände das Glühen des Bandes in Wasserstoff nicht in dem Maße erfolgen konnte, wie es ursprünglich beabsichtigt war, betrug die Widerstandserhöhung 1% des Gesamtwertes. Diese Widerstandserhöhung ging dann wohl in zwei Tagen zurück, was nunmehr auf eine lockere Bindung der Gasmolekel in dem Versuchsband rückschließen läßt. Die Abnahme des Widerstandes, die von selbst erfolgte, ist aus Fig. 2

ersichtlich, die Kurve ist stark asymptotisch, und ihr Verlauf wurde durch das Abpumpen auf Hochvakuum nicht mehr beeinflußt.

Aus dem Verlauf der darauffolgenden Entgasungsperiode ist ersichtlich, daß das Auftreten von sprunghaften Widerstandszunahmen durch die Aufnahme von Gasmolekeln in das Drahtgefüge bedingt war, deren Ansammlung in der Nähe des Versuchsbandes durch zufällige Nebenumstände ermöglicht wurde.

Zusammenfassung.

Ein Pt-Band wurde dadurch aktiviert bzw. entgast, daß es im Hochvakuum oftmalig intermittierend geglüht wurde.

1. An einem so aktivierten (entgasten) Pt-Band wurden im Verlauf der Entgasung im Hochvakuum Abnahme des elektrischen Widerstandes des Bandes und bei Gasbeladung desselben in Wasserstoff von 250 mm Hg Zunahme des elektrischen Widerstandes festgestellt.

2. Das entgaste Pt-Band, das um 3,5% seines elektrischen Ausgangswiderstandes abgenommen hatte, erhöhte bei der Wasserstoffbeladung seinen Widerstand um 1%, um dann bei weiterer Entgasung noch einige Prozente des in wasserstoffbeladenem Zustande gemessenen Widerstandes abzunehmen.

3. Das aktivierte Pt-Band konnte im entgasten Zustand leicht zur Wasserstoffaufnahme gebracht werden und gab im wasserstoffbeladenen Zustand ebenso leicht wieder das Wasserstoffgas ab, was wiederum auf Unwahrscheinlichkeit einer stabilen Pt-H_2-Verbindung schließen läßt.

Die einzelnen Versuchsreihen stimmten qualitativ nicht nur mit den Kleineschen, sondern auch untereinander überein und legten den Schluß nahe, daß die Änderungen des elektrischen Widerstandes mit dem Gasgehalt von der Einlagerung der Gasmolekeln direkt herrühren, nicht aber von etwaigen bedeutenderen Strukturveränderungen.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität.

Bestimmung der adsorbierten Gashaut an Metalloberflächen durch Wägung.

Von **I. Strohhäcker** in Stuttgart *.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1930.)

Die Adsorption einer Einmolekülschicht wird zum ersten Male mit Hilfe einer hochempfindlichen gleicharmigen Waage nachgewiesen und die Langmuirsche Theorie der Adsorption damit bestätigt. Die Messungen an einer Goldfolie von $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm durchschnittlicher Dicke und 762 cm^2 freier Oberfläche zeigen, daß diese Goldoberfläche in getrockneter Luft von 735 mm Hg Druck und 18° C innerhalb 40 Stunden eine $(3{,}51 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$ g schwere Luftmenge adsorbiert und sie innerhalb 30 Stunden in einem Hochvakuum von etwa 10^{-5} mm Hg Druck wieder ganz abgibt. Diese Gasmenge entspricht einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Beim Ausglühen im Hochvakuum scheint eine Gasabgabe der Folie nicht stattzufinden.

Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Oberflächen ist in den letzten Jahren sehr häufig Gegenstand eingehender Berechnungen und Messungen gewesen. Sämtliche Theorien der Adsorptionserscheinungen machen sich allmählich die Grundannahme der Langmuirschen Adsorptionstheorie** zu eigen, daß in den Fällen reiner Adsorption (ohne Absorption oder Chemosorption) eine Einmolekülschicht adsorbiert wird. Langmuir*** selbst ist bis jetzt der einzige**** gewesen, der durch Messungen nach der vielfach benutzten volumetrischen Methode diese Annahme einwandfrei geprüft und bestätigt hat. Ein gewichtsmäßiger Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt aber noch nicht vor.

Wohl gelang es Warburg und Ihmori†, mit einer selbstgebauten feinen Waage die im Vergleich mit einer Einmolekülschicht sehr dicke Wasserhaut auf Glas zu wägen. Die Empfindlichkeit und Belastbarkeit ihrer Waage reichte jedoch nicht aus, um auch die auf Platin adsorbierte Wasserhaut durch Wägung nachzuweisen.

Spätere Messungen mit Hilfe hochempfindlicher Waagen dienten hauptsächlich dazu, die Sorption von Gasen und besonders von Dämpfen in porösen Körpern nachzuweisen.

---

* Gekürzte Bearbeitung der Stuttgarter Dissertation 1929.

** I. Langmuir, Phys. Rev. (2) **6**, 79, 1915; **8**, 149, 1916.

*** I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221, 1916; **39**, 1848, 1917; **40**, 1361, 1918; Journ. Franklin Inst. **183**, 101, 1917.

**** E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928, S. 147.

† E. Warburg und T. Ihmori, Wiedemanns Ann. **27**, 481, 1886; T. Ihmori, ebenda **31**, 1006, 1887.

Es lag deshalb nahe, zu prüfen, ob nicht auch ein gewichtsmäßiger Nachweis einer monomolekularen Adsorptionsschicht möglich ist. Die Firma P. Bunge in Hamburg stellte für diesen Zweck in sehr entgegenkommender Weise eine hochempfindliche „Ultrawaage nach Holtz" zur Verfügung. Mit dieser Waage wurde zunächst die Adsorption von getrockneter Luft an einer Goldfolie untersucht. Gold wurde deshalb verwendet, weil man

1. durch Auswalzen eine große, lückenlose, einwandfrei definierte Oberfläche bei kleinem Gewicht erreichen kann, und weil man

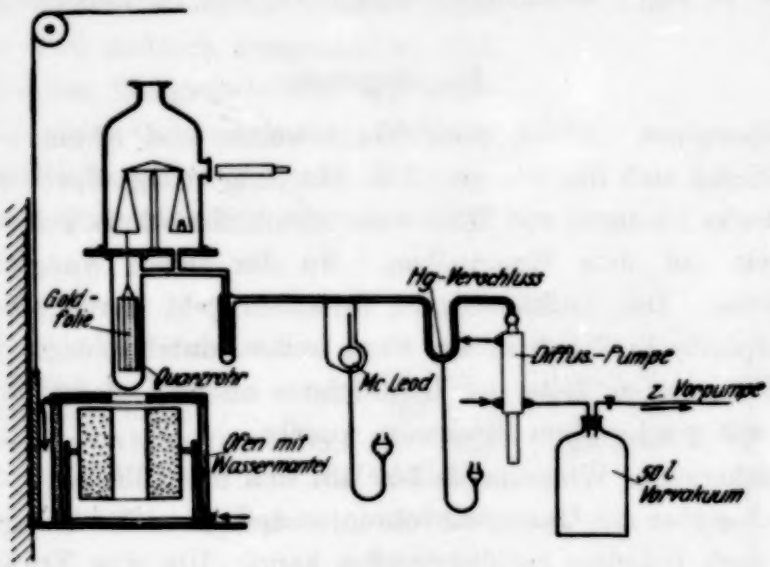


Fig. 1. Die Apparatur (schematisch).

2. bei Gold sicher keine chemische Bindung im üblichen Sinne oder anomale Sorptionseffekte, wie sie z. B. zwischen den Platinmetallen und Wasserstoff oder Sauerstoff auftreten, sondern nur reine Adsorption erwarten darf.

Aus diesen Gründen sind die Adsorptionsmessungen an Gold zu einer Nachprüfung der Theorie besonders geeignet. Es gelang, mit einer einzigen an der Waage aufgehängten Goldfolie auszukommen. Das Aufeinanderpacken verschiedener Stücke, das bei Langmuirs Messungen noch nötig war, wurde also vermieden, und damit für alle Gase jede Möglichkeit zu einer Kapillarkondensation auch bei höheren Drucken ausgeschlossen.

Das Prinzip der Meßmethode ist folgendes: Es wird das Gewicht der Folie zuerst ohne und dann mit der adsorbierten Gashaut bestimmt. Aus der Differenz beider wird das Gewicht der adsorbierten Schicht und anschließend die Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle berechnet. Auf Grund

gewisser Annahmen über die Packung der Gasmoleküle kann man dann die Frage nach ein- oder mehrschichtiger Besetzung der Oberfläche entscheiden.

Um die an der Waage hängende Goldfolie ohne Störung der Waage gasfrei machen zu können, muß man die Waage und Folie unter Hochvakuum setzen und gleichzeitig die Folie im Hochvakuum ausglühen können. Eventuell eintretende Nullpunktsänderungen sind durch Blindversuche (ohne Goldfolie) zu ermitteln und in Rechnung zu setzen; der Auftrieb ist zu kompensieren. Eine Anordnung, die obigen Forderungen genügt, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt und im folgenden näher beschrieben.

Die Apparatur.

1. Allgemeines. Unter einer 30 cm weiten und 50 cm hohen Glasglocke befindet sich die Waage. Die Ablesung erfolgt durch ein Fenster der Glasglocke hindurch mit Hilfe eines Autokollimationsokulars und eines Hohlspiegels auf dem Waagbalken. An der linken Waagschale hängt die Goldfolie. Der Aufhängedraht derselben geht durch eine Bohrung der Grundplatte hindurch in ein 8 cm weites, durchsichtiges Quarzrohr, das auf der unteren Seite der Grundplatte aufgekittet ist, und das die Goldfolie mit genügendem Spielraum umgibt.

Ein elektrischer Widerstandsofen läßt sich mit Hilfe einer Hebebühne von unten her über das Quarzrohr führen, so daß die an der Waage hängende Goldfolie nach Belieben geglüht werden kann. Um eine Erwärmung der Waage und des Zimmers zu verhindern, ist die Grundplatte mit Wasserkühlung ausgestattet und der Ofen mit einem Wassermantel umgeben. Die Temperatur des abfließenden Kühlwassers wird stets auf der Zimmertemperatur von 18° C gehalten.

Die Glasglocke und das Quarzrohr können durch eine dreistufige Diffusionspumpe nach Gaede evakuiert werden. In die Pumpleitung sind eingeschaltet:

1. eine Quecksilberfalle mit Kühlung durch flüssige Luft,

2. ein Manometer nach McLeod (bis 10^{-6} mm Hg Druck brauchbar, Kugelvolumen 250 cm^3) und

3. ein Quecksilberverschluß in U-Form.

Die gläserne Pumpleitung wurde zwischen der Quecksilberfalle und dem Manometer durch ein biegsames, etwa 1 m langes und 20 mm lichtweites, gewelltes Tombakrohr ersetzt. Dieses ist auf der Wand festgeschraubt, damit die Stöße der arbeitenden Diffusionspumpe nicht bis

zur Waage weitergeleitet werden. Die sehr empfindliche Waage wird naturgemäß durch mechanische Erschütterungen aller Art, z. B. auch durch fahrende Wagen, Autos, Türzuklappen, Aufzugbenutzung usw. stark beeinflußt. Daher wurden fast alle Messungen bei Nacht ausgeführt.

2. Einzelheiten. Die *Goldfolie* ist samt ihren Aufhängedrähten in Fig. 2 schematisch dargestellt. Sie hat die Form eines nahtlos geschweißten Zylinders von rosettförmigem Querschnitt. Am oberen und unteren Rande sind Versteifungsdrähte nahtlos angeschweißt. Der Einfluß des Auftriebs auf die Einstellungen der Waage wird dadurch ausgeschaltet, daß auf der anderen Waagschale eine der Goldfolie gleichwertige Goldmenge mit möglichst kleiner Oberfläche aufgelegt wird. Folgende Zahlenwerte sind gemessen oder berechnet worden:

Goldfolie:

Höhe des Zylinders	14 cm
Umfang	27,4 cm
Gesamtoberfläche	767 cm^2
Durchschnittliche Dicke	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm
Masse	4,123 g

Aufhänge- und Versteifungsdrähte aus Gold:

Dicke	0,2 mm
Masse	0,309 g

Tara:

Goldblech	$1{,}28 \cdot 1{,}80 \cdot 0{,}10$ cm^3
Oberfläche	5,2 cm^2
Masse	4,432 g

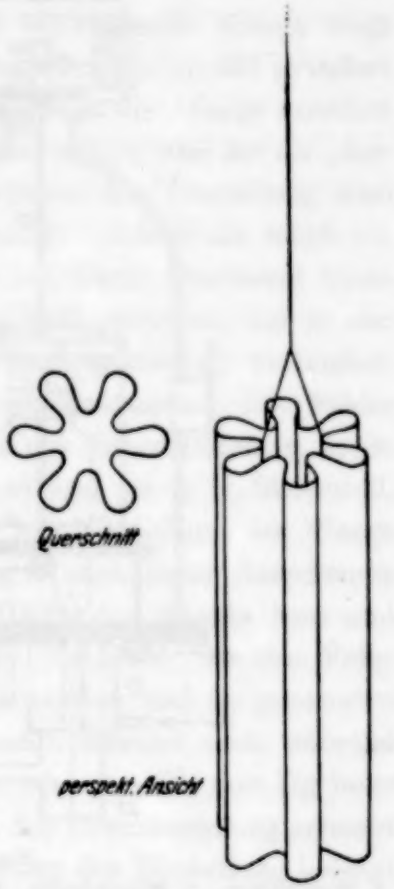


Fig. 2. Die Goldfolie.

Für die Adsorption kommen wegen der 5 cm^2 großen Oberfläche des Tariergoldes nur 762 cm^2 als Oberfläche in Betracht.

Was die Waage betrifft, so sei bemerkt, daß es viele Arten von sogenannten Mikrowaagen gibt, daß es aber nur möglich ist, die gleicharmige Analysenwaage für die oben angegebene Belastung mit der erforderlichen Empfindlichkeit zu bauen.

Die Bungesche *Waage** besitzt einen 7,5 cm langen Waagbalken (vgl. beim Folgenden Fig. 3). Dieser trägt zwei Reiterlineale zum Einstellen von ganzen, zehntel und hundertstel Milligramm. Die Empfindlichkeit

* Beschreibung mit Abbildungen in ZS. f. Instrkde. **45**, 173—174, 1925.

beträgt von 0 bis 10 g Belastung bei der angewandten Spiegelablesung und Justierung der Waage $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ g pro Skalenteil des 60teiligen Okularmikrometers. Zehntelskalenteile können leicht geschätzt werden.

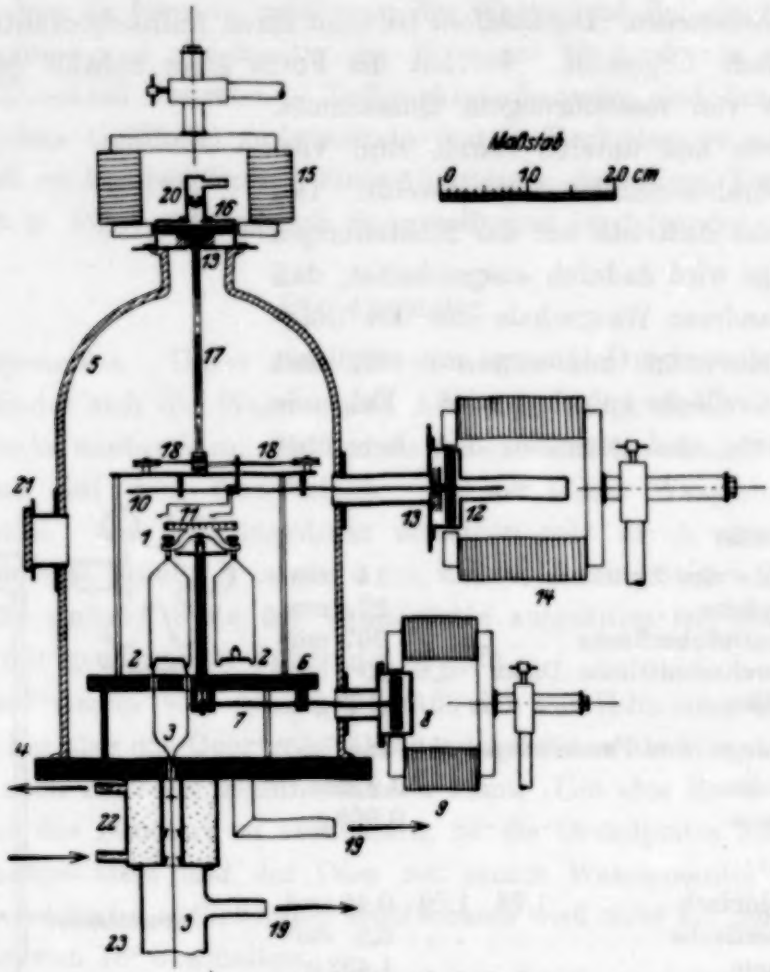


Fig. 3. Die eingebaute Waage.

1. Waagbalken. 2. Waagschalen. 3. Aufhängedraht für die Goldfolie. 4. Grundplatte, auf drei nicht gezeichneten T-Trägern stehend. 5. Glasglocke. 6. Waagplatte mit drei Lagern für 7. Arretierwelle. 8. Magnetanker auf der Arretierwelle. 9. Drehbarer Elektromagnet zum Arretieren der Waage. 10. Dreh- und verschiebbare Stange mit 11. Zwei Reiterhaken für den großen und kleinen Reiter. 12. Magnetanker für die Drehung von Nr. 10 (Vierkantführung). 13. Kugellager. 14. Drehbarer Elektromagnet zum Abheben der Reiter. 15. Drehbarer Elektromagnet zum Verschieben der Reiter. 16. Magnetanker für Nr. 15. 17. Ankerachse (teilweise im Schnitt gezeichnet) mit 18. Seilzug zum Verschieben von Nr. 10. 19. Pumpleitung zur Diffusionspumpe. 20. Lufteinlaßvorrichtung. 21. Fenster für die Spiegelablesung. 22. Ringförmiger Ansatz mit Wasserkühlung und Blenden zum Schutz gegen Wärmestrahlung aus dem elektrischen Ofen. 23. Quarzglasrohr (enthält im oberen Teil drei untereinander an Nr. 22 aufgehängte Porzellanblenden, im unteren Teil die Goldfolie).

Die *Bedienung der* im Vakuum stehenden *Waage* erfolgt mit Hilfe von drei Elektromagneten, einem für die Arretierung und zweien für die Reiterbewegung. Alle drei Magnete sind drehbar angebracht und nehmen

ihre Anker bei der Drehung mit. Die Anker befinden sich zwischen den Polschuhen in vakuumdichten Kapseln, die auf zwei Bohrungen und auf der oberen Öffnung der Glasglocke aufgekittet sind. Diese Kapseln enthalten außerdem Pendelkugellager zur leichten und sicheren Führung der Achsen, an deren Enden die Magnetanker sitzen.

Die *Einstellung der Waage* wird aus der Beobachtung von etwa sieben Umkehrpunkten in der üblichen Weise berechnet und durch neue Beobachtungen auf Veränderungen geprüft. Die schwingende Waage zeigt stundenlang dieselbe Einstellung, solange von außen her nichts geändert wird. Die Einstellung ändert sich aber, sobald man die Waage arretiert und wieder auslöst*, oder wenn man einen Reiter abhebt und ihn an „derselben" Stelle wieder aufsetzt. Diese Änderungen der Einstellung sind unregelmäßig und betragen bis zu ± 1 Skalenteil. Damit sie möglichst wenig zur Geltung kommen, wird die Waage bei Nacht überhaupt nicht arretiert. Ein Mesothorpräparat von 0,15 mg Ra-Äquivalent, das in der Höhe des Waagbalkens hinter der Glasglocke angebracht ist, verhindert Störungen der Waage durch elektrostatische Aufladungen. Die Fehler der später zu besprechenden Messungen werden aus diesen Gründen, sowie wegen der graphischen Mittelwertbildung auf weniger als $\pm {}^1/_2$ Skalenteil, entsprechend etwa 10^{-6} g zu schätzen sein. Die Einstellung der Waage ohne die Goldfolie und deren Tara ändert sich auch beim Auspumpen oder Lufteinlassen, weil die linke und rechte Hälfte des Waagbalkens und damit auch der Auftrieb links und rechts nicht gleich ist. Als eine Folge von Sorptionseffekten ist wohl die Tatsache aufzufassen, daß die genannten Änderungen der Einstellung erst nach 50 Stunden beendet sind, während ein Druck von 10^{-4} mm Hg beim Auspumpen oder von 735 mm Hg beim Lufteinlassen schon $1^1/_2$ Stunden nach Beginn der Druckänderung erreicht ist. Die nach 50 Stunden abgeschlossene Änderung der Einstellung beträgt 4,5 Skalenteile. Ihr zeitlicher Verlauf und ihr Endwert wird bei jeder Wiederholung der Druckänderungen in gleicher Größe beobachtet. Daher ist es leicht möglich, diese Nullpunktsänderungen bei den Adsorptionsmessungen in Rechnung zu setzen.

Zum *Schutz gegen einseitige Wärmeeinflüsse*, die nach Überschlagsrechnungen und systematischen Beobachtungen große Störungen verursachen können, wird die Glasglocke, unter der die Waage montiert ist, vor Beginn jeder Meßreihe mit einer doppelwandigen Wellpappe- und

* Vgl. dazu z. B. P. R. Heyl, Scient. Pap. Bureau of Stand. 19, 307, 1924; besonders S. 311, 7. Abschnitt.

Weißblechumhüllung versehen. Auch der Wassermantel um den elektrischen Ofen wird vorher mit der Hebebühne hochgezogen. Die ganze Apparatur befindet sich zudem in einem Kellerraum für konstante Temperatur, der Doppelwände mit Luftisolation besitzt. Durch Blindversuche ohne Goldfolie wurde festgestellt, daß auch die übrigen Schutzmaßnahmen (Wasserkühlungen und verschiedene Blenden, Fig. 3) ihren Zweck bei stundenlanger Heizung des Ofens auf 750° C voll und ganz erfüllten, da die Einstellung der Waage in dieser Zeit um nicht einmal einen Skalenteil und die Zimmertemperatur nur um wenige Zehntelgrade sich änderte. Damit sich aber auch beim Ausschalten der elektrisch geheizten Diffusionspumpe die Zimmertemperatur nicht ändern kann, wird stets an Stelle des Pumpenheizkörpers ein gleichwertiger Kurbelwiderstand eingeschaltet. Die Zimmertemperatur bleibt dann immer auf 18,0° C konstant.

Die *Goldfolie* wurde nach der Lieferung* von anhaftenden Fingerabdrücken usw. durch Abwaschen mit Äther und dann *durch mehrstündiges Ausglühen* im Hochvakuum bei 750° C *gereinigt*. Dabei deformierte sich die Folie etwas, so daß sie mit dem Quarzrohr in leichte Berührung kam. Nach dem Zurechtbiegen mit reinen Pinzetten wurde die Folie nochmals einige Stunden bei 650° C geglüht. Ihr Gewicht schien bei der zweiten Glühung nicht mehr abzunehmen. Dies war die Vorbehandlung der Goldfolie.

Die *elektrostatische Wirkung* der Ofenbetriebsspannung von 110 Volt im Betrage von drei Skalenteilen Ausschlag wurde durch Einlegen einer geerdeten Kupferfolie zwischen Ofen und Quarzrohr abgeschirmt. Die von G. I. Finch und J. C. Stimson** beobachtete Aufladung von glühendem Gold auf etwa 1 Volt kann wegen ihrer geringen Größe keinen meßbaren Ausschlag bewirken.

Aus den Angaben über die Bedienung der Waage durch Elektromagnete geht hervor, daß in der Anordnung kein gefetteter, drehbarer Schliff verwendet ist. Da auch die ganze Waage, sowie sämtliche Lager und Einzelteile sorgfältig von Fett und Öl befreit sind und nur noch mit Gummihandschuhen angefaßt werden, sind *Fettdämpfe* in der ganzen Anlage sicher *vermieden*. Die nötigen Kittungen werden stets so angelegt, daß möglichst wenig Kitt auf den äußeren Rand der Kittflächen aufgetragen wird. Die frei werdenden *Kittdämpfe müssen* dann einen sehr engen und

* Durch W. C. Heraeus, Platinschmelze, Hanau a. M.

** G. I. Finch und J. C. Stimson, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 379, 1927.

tiefen *Diffusionsspalt durchlaufen*, ehe sie ins Hochvakuum gelangen. Als Kitt wird weißer Siegellack verwendet. Die Glasglocke allein wird mit Chatterton-Compound auf die Grundplatte gekittet. Die Kittung wird aber ebenfalls mit engem Diffusionsspalt ausgeführt. Sämtliche *Glas*teile der Anordnung sind zwecks weitgehender *Beseitigung der Wasserhaut* durch stundenlange Behandlung mit strömendem Wasserdampf alkaliarm gemacht worden. Die Metallteile wurden durch wochenlanges Stehenlassen unter hohem Vakuum so weit als möglich von den leicht frei werdenden Fremdgasen befreit. Durch diese Maßnahmen ist eine Gewähr für reine Versuchsbedingungen gegeben.

Die Adsorptionsmessungen wurden zunächst mit *trockener Luft* von 735 mm Hg Druck *als Adsorptiv* ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde in evakuierte, 50 Liter fassende Korbflaschen Gartenluft (nicht Laboratoriumsluft) eingelassen. Phosphorpentoxyd (P_2O_5), das in genügender Menge in jeder Flasche enthalten ist und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, dient zum Trocknen der Luft, die mindestens 4 Tage in den Flaschen steht, bis sie in die Apparatur eingelassen wird.

Die *Lufteinlaßvorrichtung* befindet sich auf der oberen Abschlußkapsel der Glasglocke. Sie besteht aus einem Messingröhrchen, das eine kurze, 1 mm weite Bohrung enthält. Diese wird mit einem Tröpfchen Siegellack vakuumdicht verschlossen. Der Siegellack kann im Bedarfsfalle durch kurzes Erhitzen des Röhrchens mit einem Stichflämmchen erweicht werden, so daß die Luft aus den Vorratsflaschen in das Hochvakuum überströmen kann, nachdem sie den Siegellack durchbrochen hat. Die schwingende Waage erleidet dadurch keine weiteren Störungen, als eine Zunahme der Schwingungsamplitude und eine Verlagerung der Einstellung. Einmal wurde allerdings bei den Vorversuchen und ebenso bei den endgültigen Messungen ein Stückchen Siegellack auf eine Waagschale geschleudert, wo es liegen blieb. Die Ablesungen stimmen daher nicht mit den anderen überein und werden deshalb hier übergangen. Der charakteristische Verlauf der Meßkurve blieb jedoch ungeändert.

Die benutzten Gasdrucke sind: bei Hochvakuum etwa 10^{-5} mm Hg*, bei der Adsorption von Luft 735 mm Hg.

Da die Metallteile der Apparatur im Hochvakuum beständig Gas abgeben, muß die *Diffusionspumpe* dauernd arbeiten. Etwa $1^1/_2$ Stunden

* Das Manometer zeigte 10^{-6} mm Hg an. Der unberechenbare Strömungswiderstand des gewellten Tombakrohres dürfte kaum mehr als eine Zehnerpotenz Druckunterschied zur Folge haben.

nach Beginn des langsamen Auspumpens mit der Wasserstrahlpumpe (bei frei schwingender Waage) wird ein Druck von 10^{-4} mm Hg vom Mc Leod-Manometer angezeigt. Bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg herunter schafft die Pumpe etwa 750 cm^3/sec Gas weg. Die Saugleistung sinkt dann wegen des zunehmenden Strömungswiderstandes, bis nach etwa 3 Tagen nur noch die aus den Metallteilen frei werdende Gasmenge von etwa 200 cm^3/sec weggeschafft wird. Das Manometer zeigt dabei einen Druck von 10^{-6} mm Hg an. Die Beeinflussungen der Waage durch Strömungen und Temperaturänderungen (als notwendiger Folge der Druckänderungen) dürfte sowohl beim Auspumpen als auch bei dem $1^1/_2$ Stunden dauernden Lufteinlassen spätestens 3 Stunden nach Beginn der Druckänderung unmerklich werden.

Der Gang einer Meßreihe und die Resultate.

Eine Meßreihe verläuft stets so, daß zuerst die Veränderung des Nullpunkts der Waage ohne Folie durch wiederholtes Auspumpen und Lufteinlassen im Laufe der Zeit bestimmt wird. Dann wird die Glasglocke und das Quarzrohr abgekittet, die Folie an der Waage aufgehängt und austariert, und schließlich werden die Glasglocke und das Quarzrohr wieder aufgekittet. Die neuen Einstellungen der Waage werden im Verlauf vieler Tage bei wiederholtem Auspumpen und Lufteinlassen abgelesen und graphisch dargestellt. Zum Schluß wird die zuerst gemessene Nullpunktsänderung nachgeprüft. Um den zeitlichen Verlauf der Einstellung der Waage ohne Störung durch Arretieren* verfolgen zu können, wird die Waage während der Beobachtungsnächte überhaupt nicht arretiert, sondern frei schwingend beobachtet. Da die Dämpfung gering ist, schwingt die Waage sehr lange. Sind die Amplituden zu klein geworden, so gelingt es bei etwas Vorsicht, die Arretiervorrichtung so zu betätigen, daß der Waagbalken ohne eine Verlagerung oder sonstige Störung wieder ins Schwingen kommt. Bei Tage ist die Waage für gewöhnlich arretiert, da sie gegen mechanische Erschütterungen sehr empfindlich ist. Deshalb wird die Waage bei Tage auch nur wenige Male ausgelöst und abgelesen. Trotzdem liegen in den graphischen Darstellungen der Beobachtungen die Meßpunkte verhältnismäßig dicht, da die Ablesezeiten für Punkte derselben Kurve bei jeder neuen Meßreihe so gelegt werden, daß die neuen Punkte in die Lücken zwischen den bereits bekannten Kurvenpunkten fallen. Die Abweichungen dieser aus verschiedenen Meßreihen stammenden Punkte

* Siehe Fußnote * auf S. 253.

von der graphisch gemittelten Kurve betragen selten mehr als $^1/_2$ Skalenteil. Im ganzen hat man dann zwei Kurvenpaare: I, II und III, IV. Sie sind aber wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem Kurvenpaar der Fig. 4 nicht besonders wiedergegeben. Das erste Paar gibt die Einstellung der Waage ohne Folie, d. h. die Wanderung des Nullpunkts im Lauf der Zeit wieder, und zwar beginnt Kurve I mit dem Auspumpen, Kurve II mit dem Augenblick des Lufteinlassens. Der Verlauf von I und II ist ähnlich dem Verlauf der Kurven in Fig. 4. Nur überschneiden sich die Kurven nicht; die Kurve II für Luft liegt vielmehr stets *über* der Kurve I für Vakuum. Der Unterschied der Endeinstellungen beträgt 4,5 Skalenteile. Das Kurvenpaar III und IV gibt die Einstellung der mit der Goldfolie belasteten Waage im Lauf der Zeit wieder. Kurve III beginnt mit dem Auspumpen, Kurve IV mit dem Lufteinlassen. Auch dieses Kurvenpaar ist dem der Fig. 4 ähnlich. Die beiden Kurven überschneiden sich wie in Fig. 4, und die Kurve IV für Luft endet neun Skalenteile *unterhalb* der Kurve III für Vakuum.

Die Differenz zwischen der Einstellung der Waage mit der Goldfolie und der zeitlich zugehörigen Lage des Nullpunkts gibt die wahre Änderung der Masse der Goldfolie. So ist in Fig. 4 die wiedergegebene Kurve für „Vakuum" entstanden als Differenz der Kurven III minus I. Die Kurve für „Luft" in Fig. 4 ist entstanden als Differenz der Kurven IV minus II.

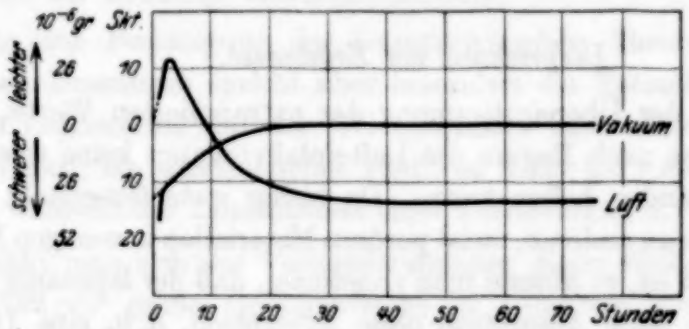


Fig. 4.
Änderung des Gewichts der Goldfolie durch Adsorption.

Die Deutung dieser Kurven ist folgende:

Die in Fig. 4 mit „Vakuum" bezeichnete Kurve stellt vom Beginn des Auspumpens an die Änderung des Gewichts der Goldfolie in Skalenteilen und Gramm dar. Wenn man die Kurve bis zur Abszisse 0 Stunden extrapoliert (erst $1^1/_2$ Stunden nach Beginn wird die Luftströmung unmerklich), so ergibt sich ein langsames, nach etwa 30 Stunden beendetes Leichterwerden der Folie um 13 Skalenteile.

Läßt man nun getrocknete Luft bis zu 735 mm Hg Druck bei 18° C ein, so ergibt sich die Kurve für „Luft". Wieder ist $1^1/_2$ Stunden nach Beginn des Einlassens die Strömung unmerklich geworden. Die Folie wird zuerst leichter, um einige Stunden nach der Druckänderung wieder schwerer zu werden, und zwar gegenüber dem Ausgangszustand um 13,5 Skalenteile oder um $3{,}51 \cdot 10^{-5}$ g.

Abgesehen von der noch unsicheren Deutung des anfänglichen Leichterwerdens findet man drei Ergebnisse, nämlich:

1. Eine Extrapolation der Kurve für „Luft" ergibt die bei der Kurve für „Vakuum" erreichte Einstellung der Waage bis auf 0,5 Skalenteile genau.

2. Die Gewichtsänderung der Folie ist nach Verlauf von etwa 40 Stunden beendet.

3. Die Folie ist nach dieser Zeit um 13,5 Skalenteile oder $3{,}51 \cdot 10^{-5}$ g schwerer geworden.

Der Kreislauf ist also geschlossen. Die Abweichungen der extrapolierten Werte von den Zahlen 0 und 13,5 Skalenteile übersteigen nicht die früher angegebene Fehlergrenze von $^1/_2$ Skalenteil. Die wahre Gewichtsänderung besteht also in einer Gewichtsabnahme der Goldfolie beim Auspumpen der Luft um $(3{,}51 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$ g.

Besprechung der Ergebnisse.

Es folgt aus der Übereinstimmung der extrapolierten Werte, daß in den ersten Stunden nach Beginn des Lufteinlaßvorgangs keine wesentliche Sorption stattgefunden haben kann. Da bisher stets festgestellt wurde, daß die Adsorption an anderen, meist porösen Materialien in wenigen Minuten schon fast beendet ist, so könnte man annehmen, daß der langsame Verlauf der Sorption eine reine *Ab*sorption ohne *Ad*sorption, d. h. eine Diffusion der Luft ins Innere der Goldfolie bedeutet. Dieser Diffusionsvorgang müßte aber nach den vorliegenden Messungen so rasch vor sich gehen, daß schon nach 40 Stunden das Innere der Goldfolie mit Luft oder deren Bestandteilen gesättigt wäre. Das ist sehr unwahrscheinlich. Denn die Diffusionskoeffizienten des Systems Luft—Gold oder von ähnlichen Systemen sind wegen ihrer geringen Größe noch von niemand gemessen worden, auch nicht für Diffusionsvorgänge bei höheren Temperaturen. Es hat natürlich keinen Sinn, Fälle von relativ rascher Diffusion, wie z. B. Wasserstoff in den Platinmetallen, in Nickel oder Eisen, oder Sauerstoff in Silber, für eine Abschätzung heranzuziehen, da diese Diffusionskoeffizienten um

eine unbekannte Anzahl Größenordnungen verschieden sind von den in Betracht kommenden Diffusionskoeffizienten. Außerdem sind diese relativ hohen Diffusionskoeffizienten bei beträchtlich höheren Temperaturen gemessen worden, und eine Extrapolation bis auf Zimmertemperatur vermag kaum ihre Größenordnung richtig zu liefern*.

Die Deutung des Sorptionsvorgangs wird also in anderer Richtung zu suchen sein, und zwar in folgender: Die Langmuirsche Theorie der Adsorption nimmt an, daß Gasmoleküle beim Auftreffen auf feste Oberflächen in den meisten Fällen unelastische Stöße ausführen, und deshalb kleben bleiben, d. h. kondensieren. In seltenen Fällen treten elastische Reflexionen der Gasmoleküle ein. Faßt man die gemessene Gewichtsänderung der Goldfolie als Adsorption auf, so braucht man zur Erklärung der langen Dauer nur anzunehmen, daß bei Gold einer dieser seltenen Fälle überwiegender elastischer Reflexion vorliegt. Man müßte sich also vorstellen, daß immer relativ wenige Stöße zu einer Kondensation von Gasmolekülen führen, z. B. nur dann, wenn ein langsam fliegendes Molekül an eine Stelle der Goldoberfläche trifft, an der die zusammenwirkenden Anziehungs- oder elektrischen Feldkräfte der umgebenden Goldatome groß genug sind, um das ankommende Molekül festzuhalten. Die genannten Kräfte sind bei Gold wegen dessen chemischer Inaktivität sicher viel geringer als bei chemisch aktiveren Stoffen.

Für eine Bestätigung der Langmuirschen Theorie durch die ausgeführten Messungen spricht aber besonders die Tatsache, daß der Platz, den ein Luftmolekül auf der Goldoberfläche nach diesen Messungen einnehmen darf, ein quadratisches Feld von $3{,}22 \cdot 10^{-8}$ cm Seitenlänge ausmacht, während der Durchmesser eines Luftmoleküls $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt.

Denkt man sich zur Veranschaulichung dieser Zahlen schematisch die ganze 762 cm^2 große Goldoberfläche in Quadrate von der Seitenlänge $3{,}22 \cdot 10^{-8}$ cm aufgeteilt, und besetzt man jedes Quadrat mit einem Luftmolekül, so haben sämtliche Luftmoleküle zusammen das gemessene Ge-

* Eine Berechnung auf Grund einer sehr ungünstigen Extrapolation von Messungen Leo Spencers über die Diffusion von Luft bzw. Sauerstoff durch Silber (Phys. Ber. 1924, S. 1544) ergibt, daß in 40 Stunden nur etwa ein Tausendstel der gemessenen Luftmenge bei Atmosphärendruck und 18° C durch eine gleich große und gleich dicke Silberfolie gegen einseitiges Vakuum diffundieren kann. Dringt die Luft von beiden Oberflächen ins Innere der Folie ein, so ist das Druckgefälle und der Diffusionsstrom anfangs größer, bald aber kleiner als bei dieser Berechnung. Daraus folgt, daß die gemessene Massenänderung der Goldfolie nicht einer Sorption als Folge eines Diffusionsvorganges zugeschrieben werden kann.

wicht von $3{,}51 \cdot 10^{-5}$ g. Der kleinste Zwischenraum von einem zum nächsten kugelförmig gedachten Molekül beträgt $0{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm oder 3,9% des Moleküldurchmessers.

Die eben gegebene anschauliche Darstellung der Meßresultate entspricht natürlich nicht der wirklichen Lagerung der adsorbierten Moleküle. Vor allem ist die Lagerung sicher nicht so regelmäßig, wie hier eben angenommen wurde, und zweitens ist die Wärmebewegung ganz unberücksichtigt geblieben. Der den Luftmolekülen hierfür zur Verfügung stehende Raum scheint etwas eng zu sein. Rechnet man aber aus, daß bei dichtester hexagonaler Kugelpackung fast 25% mehr Luftmoleküle Platz hätten, als tatsächlich vorhanden sind, so dürfte klar sein, daß der den Molekülen für die Wärmebewegung zur Verfügung stehende freie Raum nicht zu gering ist.

Aus den früher genannten Gründen und der letzten Überlegung folgt, daß die beobachteten Gewichtsänderungen der Goldfolie beim Lufteinlassen und -auspumpen der Adsorption oder dem Wieder-frei-werden einer *monomolekularen* Luftschicht zuzuschreiben sind. Damit ist also zum ersten Male die Adsorption einer monomolekularen Gasschicht mit Hilfe einer Waage nachgewiesen.

Die Glühversuche.

Die bisher beschriebenen Messungen wurden ausgeführt an der zwecks Reinigung ausgeglühten Folie*. Nach diesen Messungen wurde die Folie wieder ins Hochvakuum gebracht und die Endeinstellung abgewartet. Dann wurde die Folie $7^1/_2$ Stunden lang bei 650° C geglüht. Die Folie schien innerhalb 1 Stunde um etwa 40 Skalenteile, entsprechend 10^{-4} g, leichter zu werden. Dabei war die Pumpe dauernd im Betrieb, so daß vor, während und nach der Glühung ein Hochvakuum von etwa 10^{-5} mm Hg in der Apparatur vorhanden war. Das während der Abkühlung im Hochvakuum erfolgende Schwererwerden der Folie beweist, daß das Leichterwerden vorgetäuscht wird durch einen Radiometereffekt. Leider wurde kurz vor Beendigung der Abkühlung des Ofens die Pumpe so undicht, daß das Vakuum nicht mehr auf die Dauer erhalten werden konnte. Die bis zu diesem Zeitpunkt aufgenommene Meßkurve läßt sich zwanglos so fortsetzen, daß sie asymptotisch die Ausgangshöhe vor dem Glühen erreicht. Die nach dem vorzeitig nötig gewordenen Lufteinlassen beobachtete Kurve deckt sich mit den früher beobachteten Kurven für den Lufteinlaß namentlich im letzten Teil ihres Verlaufs in befriedigender Weise. Die Folie wurde

* Siehe Fußnote * auf S. 254.

um etwa 14 Skalenteile schwerer als vor dem Ausglühen. Daraus darf wohl geschlossen werden, daß Gase in wägbarer Menge bei mehr als siebenstündigem Glühen der Goldfolie im Hochvakuum nicht abgegeben wurden. Wenn das richtig ist, so wäre es ein weiterer Beweis dafür, daß die Goldfolie in trockener Luft eine Einmolekülschicht adsorbiert und dieselbe ohne Erhitzung bei bloßem Auspumpen wieder abgibt.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. Dr. Regener, Stuttgart, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Ratschläge meinen herzlichen Dank aus. Ebenso möchte ich nicht versäumen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Mitteln die Untersuchungen durchgeführt wurden, und nicht zuletzt der Firma P. Bunge in Hamburg für die tatkräftige Unterstützung durch die Überlassung einer „Ultrawaage" zu danken. Einer dankenswerten Stiftung des Herrn Dr. Robert Bosch entstammt das zu den Messungen benutzte Mesothorpräparat.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart, Sommer 1928.

Über die kolloidale Natur der färbenden Substanz im verfärbten Steinsalz.

Von **M. Savostianowa** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1930.)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mieschen theoretischen Überlegungen, betreffend die Optik kolloidaler Systeme, auf das System Na—NaCl angewandt; die Absorptions- und Diffusionsspektra wurden für verschiedene Teilchengrößen berechnet und mit den experimentellen Kurven, die von der Verfasserin am farbigen Steinsalz ermittelt wurden, verglichen. Dabei wurde gefunden, daß die experimentellen Daten mit der Grundhypothese in guter Übereinstimmung stehen. Außer den Absorptionsmaxima, die von den kolloidalen Na-Teilchen verursacht sind, wurde im gelben Salz noch ein im ultraroten Gebiet liegendes Maximum gefunden, über dessen Herkunft aber noch keine Angabe gemacht werden kann.

Einleitung.

Es ist mehrmals die Vermutung ausgesprochen worden, daß das natürlich verfärbte blaue Steinsalz als eine kolloidale Lösung des Na im NaCl aufgefaßt werden kann. Durch die experimentelle Tatsache, daß bei Erwärmen des farbigen Steinsalzes ein Farbenwechsel blau-violett-rot stattfindet, wird diese Vermutung qualitativ bestätigt: es liegt ja nahe, die blaue Färbung größeren, die rote kleineren Teilchen zuzuschreiben.

Die vorliegende Untersuchung wurde vorgenommen, um zur Entscheidung der Frage über die kolloidale Natur der färbenden Substanz auch quantitative Überlegungen herbeizuziehen.

Es wurde die optische Methode gewählt, weil hier gewisse theoretische Angaben aus der Mieschen* Untersuchung über die Optik kolloidaler Metallösungen gewonnen werden konnten. Es können nämlich nach der Theorie von G. Mie die Absorptions- und Diffusionsfarben kolloidaler Metallösungen berechnet werden. Mie selbst hat die Rechnungen für das System Gold-in-Wasser durchgeführt. Durch Steubings** spektralphotometrische Messungen an kolloidalen Goldlösungen haben bekanntlich die Mieschen Formeln volle Bestätigung gefunden.

In unserer Arbeit haben wir die Mieschen theoretischen Überlegungen auf das System Na—NaCl angewandt und die Absorptions- und Diffusionsfarben für verschiedene Teilchengrößen berechnet. Es wurden andererseits

---

* G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
** W. Steubing, ebenda **26**, 329, 1908.

folgende Arten verfärbter NaCl-Kristalle auf ihre Absorption spektralphotometrisch untersucht:

a) Natürliches blaues Salz,

b) additiv (in flüssigem Na) verfärbtes Salz und

c) Salz, welches durch Erwärmen oder Druck unter Lichteinwirkung aus gelbem Salz gewonnen wurde.

§ 1. Die Berechnung der Absorptions- und Diffusionsfarben für kolloidales Natrium.

Es ist von Mie gezeigt worden, daß eine elektromagnetisch erregte Metallkugel, in ein Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstante ε_0 eingebettet, durch ein System von elektrischen und magnetischen Dipolen ersetzt werden kann. Für den Absorptionskoeffizienten bzw. für die seitliche Ausstrahlung gibt Mie die Ausdrücke

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} Jm\,[\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{p}] \tag{1}$$

bzw.

$$\mathfrak{F} = \frac{4\pi}{\lambda'} \alpha^3 |\mathfrak{a}_1|^2, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{a}_1$ dem ersten einfachen elektrischen Dipol entspricht, $\mathfrak{a}_2$ dem ersten einfachen magnetischen, $\mathfrak{p}$ dem elektrischen Doppeldipol.

Es ist α ein Hilfeargument, das mit dem Teilchendurchmesser 2ϱ durch die einfache Beziehung $\alpha = 2\pi\varrho/\lambda'$ verknüpft ist.

Für die gesamte Absorption bzw. Ausstrahlung von N Teilchen vom Volumen V haben wir

$$k = CK$$

und

$$R = CF,$$

wo $C = NV$ die Konzentration bedeutet.

Sind die Teilchen klein im Vergleich zur Wellenlänge, so sind nur die elektrischen Dipole erster Art zu berücksichtigen. Es sind dann also $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{p}$ gegen $\mathfrak{a}_1$ zu vernachlässigen.

Für $\mathfrak{a}_1$ haben wir [Mie, l. c., Formel (92)] den Ausdruck

$$\mathfrak{a}_1 = u\,\frac{m'^2 - v}{m'^2 + 2w},$$

der bei unendlich kleinen Teilchen ($\alpha^2 = 0$) in

$$\mathfrak{a}_1 = \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2}$$

übergeht, wo m' den komplexen Brechungsindex, bezogen auf denjenigen des Lösungsmittels, bedeutet:

$$m' = \frac{m}{m_0} = \frac{n - i n\varkappa}{m_0}, \tag{3}$$

u, v und w dagegen von α^2 abhängige Koeffizienten sind [Gleichung (57) Mie, l. c.].

Will man die Absorption und seitliche Ausstrahlung nach den Formeln (1) und (2) berechnen, so muß man den Rechnungen die Werte der optischen

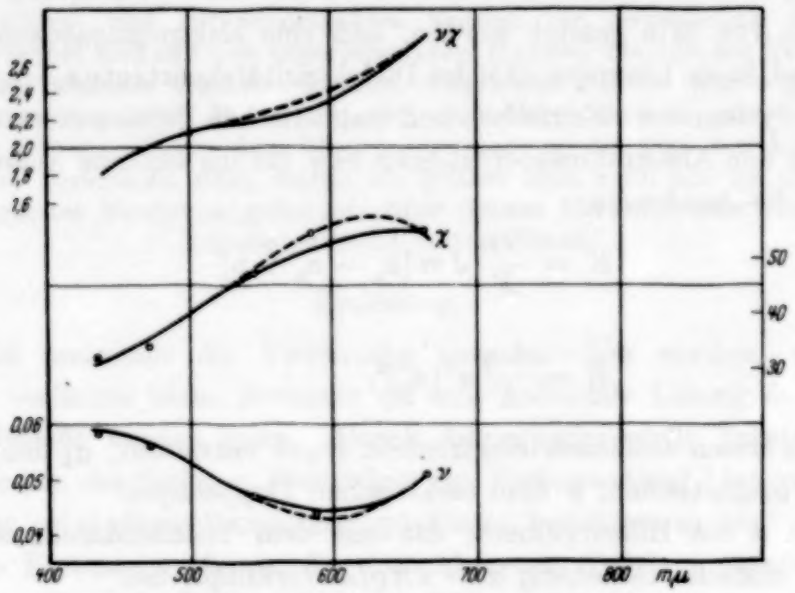


Fig. 1. Optische Konstanten des metallischen Natriums.

Konstanten n und $n\varkappa$ des metallischen Natriums zugrunde legen. Nachdem mit ihrer Hilfe der Wert m' [Gleichung (3)] und weiter $\mathfrak{a}_1$ berechnet sind, sind leicht die Werte $Jm\,[-\mathfrak{a}_1]$ und $\alpha^3\,|\,\mathfrak{a}_1\,|^2$, also die Werte K und F zu gewinnen.

Nach diesem Verfahren, über dessen Einzelheiten und betreffende Bezeichnungen auf die Miesche Originalarbeit (l. c.) verwiesen sei, haben wir auch unsere Rechnungen durchgeführt.

Da die Werte von $\mathfrak{a}_1$, also auch von k und R, letzten Endes nur von m' abhängig sind, ist der Kurvenverlauf durch die Werte der optischen Konstanten n und $n\varkappa$ bestimmt. Diese Werte für das Na-Metall sind bei R. W. und C. R. Duncan*, bei Morgan** und bei Meese*** zu finden;

---

* R. W. und R. C. Duncan, Phys. Rev. **1**, 294, 1913.
** R. Morgan, ebenda **20**, 208, 1922.
*** B. Meese, Göttinger Nachr. 1913, S. 530.

es ist infolge der äußerst kleinen Werte des Brechungsindexes n die Genauigkeit der Messungen sehr gering; es unterscheiden sich z. B. in der Arbeit von Duncan die Werte von n (für zwei Spiegel) um etwa 20%. Trotzdem war es möglich, aus den Messungen von Duncan und Morgan Mittelwerte zu bilden (sie sind in der Tabelle 1 zusammengestellt) und durch diese Zahlenwerte möglichst glatte Kurven für n und $\varkappa$ zu ziehen, die in die Fig. 1 eingetragen sind, und zwar in zwei Varianten. Daraus sind die Werte von $n\varkappa$ berechnet. Was Meeses Werte betrifft, zeigen sie besonders

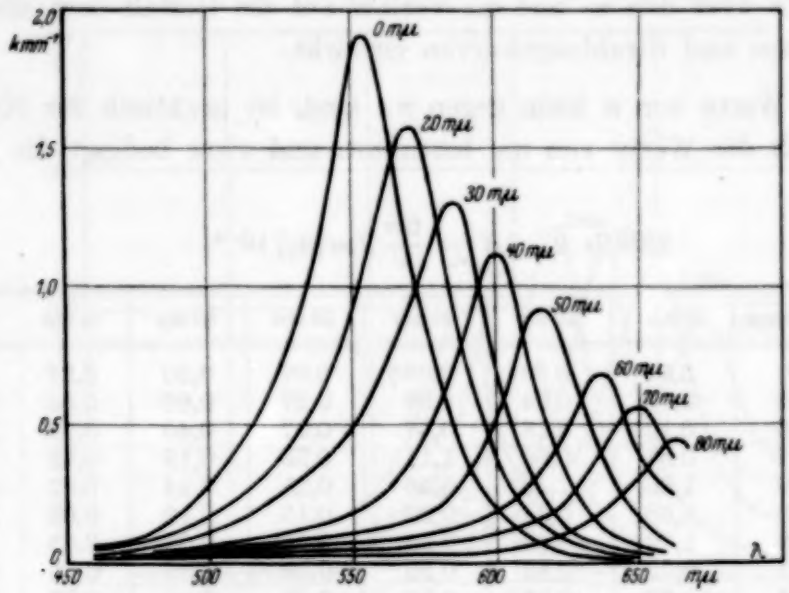


Fig. 2. Absorptionskurve des Systems Na-NaCl berechnet nach der Mieschen Theorie.

für $\varkappa$ eine so große systematische Abweichung von den Werten von Duncan und Morgan, daß sie außer Betracht gelassen sein mußten.

Es sei wegen aller Zahlenangaben auf die russische Arbeit der Verfasserin* hingewiesen, hier aber seien nur die endgültigen Zahlenwerte

Tabelle 1.

Optische Konstanten für Na. *Mittel aus Duncans und Morgans Werten.*

λ	n	$\varkappa$
665	0,0505	55,0
589	0,0435	55,0
546	0,0465	46,8
472	0,056	33,3
435	0,058	31,7

* M. Savostianowa, Bull. Inst. Physico-Mathematique de l'Academie des Sciences de l'USSR **3**, 149, 1930. Für die Überlassung der Originalzeichnungen sind wir der Akademischen Verlagsverwaltung zu großem Dank verpflichtet.

für die Absorption $k = CK$ und die Ausstrahlung $R = CF$ mitgeführt; sie sind (für die Variante I) in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Es bedeuten die Zahlen den Lichtverlust auf dem Wege 1 mm durch eine Lösung von der Konzentration 10^{-6} bzw. die Stärke der Gesamtstrahlung, die von 1 cm³ der Lösung von der Konzentration 10^{-6} ausgeht. Diese Zahlenreihen, für verschiedene Teilchengrößen berechnet, sind auf den Fig. 2 und 3 graphisch wiedergegeben. Es mögen hier einige Betrachtungen darüber mitgeteilt werden, wie eine etwaige Veränderung in der Annahme über den n- und $n\varkappa$-Verlauf auf die Gestalt bzw. die Lage der Absorption und Strahlungskurven einwirkt.

Da die Werte von n klein gegen $n\varkappa$ sind, ist praktisch der Kurvenverlauf durch die Werte von $n\varkappa$ bestimmt, und zwar bedingt die Größe

Tabelle 2. $K = \frac{6\pi}{\lambda'} Jm\,[\mathfrak{a}_1]\,10^{-6}$.

λ	$2\varrho = 0$ mμ	20 mμ	30 mμ	40 mμ	50 mμ	60 mμ	70 mμ	80 mμ
660	0,01	0,01	0,02	0,035	0,07	0,20	0,27	0,40
640	0,02	0,03	0,04	0,09	0,27	0,60	0,51	0,22
620	0,06	0,10	0,18	0,47	0,87	0,40	0,19	0,09
600	0,17	0,34	0,66	1,11	0,55	0,19	0,12	0,05
580	0,70	1,30	1,25	0,56	0,21	0,14	0,07	0,02
570	1,08	1,58	0,94	0,38	0,15	0,10	0,06	0,015
560	1,68	1,32	0,68	0,26	0,11	0,08	0,05	0,015
550	1,87	0,92	0,48	0,20	0,09	0,07	0,05	0,01
540	1,34	0,63	0,35	0,15	0,08	0,06	0,03	0,01
520	0,67	0,34	0,20	0,09	0,06	0,05	0,02	—
500	0,29	0,18	0,11	0,06	0,05	0,04	0,01	—
480	0,08	0,07	0,06	0,04	0,03	0,03	—	—
460	0,05	0,04	0,03	0,025	0,02	0,015	—	—

Tabelle 3. $R = \frac{4\pi}{\lambda'} a^3\,[\mathfrak{a}_1]^2\,10^{-6}$.

λ	$2\varrho = 20$ mμ	30 mμ	40 mμ	50 mμ	60 mμ	70 mμ	80 mμ
660	0,003	0,006	0,017	0,049	0,123	0,228	0,372
640	0,006	0,012	0,042	0,142	0,420	0,510	0,315
620	0,009	0,057	0,225	0,580	0,411	0,220	0,140
600	0,070	0,190	0,541	0,406	0,180	0,125	0,095
580	0,133	0,500	0,300	0,157	0,116	0,083	0,065
570	0,142	0,374	0,173	0,119	0,085	0,071	0,050
560	0,117	0,242	0,135	0,100	0,065	0,047	0,037
550	0,092	0,165	0,100	0,070	0,050	0,035	0,030
540	0,061	0,112	0,070	0,050	0,025	0,025	0,020
520	0,033	0,055	0,040	0,025	0,020	—	—
500	0,016	0,030	0,020	0,010	—	—	—
480	0,008	0,016	0,010	0,010	—	—	—
460	0,005	0,013	0,010	0,010	—	—	—

der *Neigung* der $n\varkappa$-Kurve gegen die Abszissenachse die *Breite* der Kurven; die *Lage* des Absorptionsmaximums für unendlich kleine Teilchen ($\alpha^2 = 0$, $u = n = w = 1$) ist aber näherungsweise durch die Gleichung $R(m'^2) = -2$ bestimmt, was in unserem Falle zur Beziehung $n\varkappa = 2{,}18$ führt. Läuft also die $n\varkappa$-Kurve etwas höher oder niedriger, so hat das eine Verschiebung der Maximumlage zu kleineren bzw. größeren Wellenlängen zur Folge. Es zeigte eine nähere Untersuchung, daß die theoretischen Absorptionskurven sehr stark durch selbst geringfügige Änderungen des Ver-

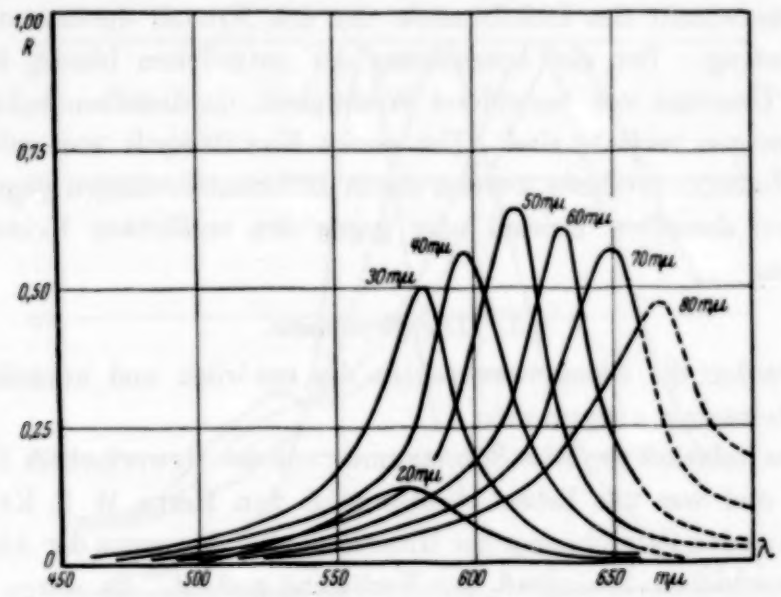


Fig. 3. Ausstrahlungskurve des Systems Na-NaCl berechnet nach der Mieschen Theorie.

laufs der $n\varkappa$-Kurve beeinflußt werden. Die existierende Willkür in der Aufzeichnung der $n\varkappa$-Kurve ist darum in ziemlich engen Grenzen eingeschränkt, bei deren Überschreitung eine bedeutende Abweichung der theoretischen Ergebnisse vom experimentellen Befund stattfindet.

Legen wir den Rechnungen die Werte von n und $n\varkappa$ zugrunde, die den Kurven I und II der Fig. 1 entnommen sind, so bekommen wir für die Lage des Absorptionsmaximums (für unendlich kleine Teilchen) und die Kurvenbreite folgende Werte:

	Lage des Abs.-Max.	Breite der Kurven
I. Variante . .	555 mμ	40 mμ
II. „ . .	540 „	30 „

§ 2. *Die Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen.*

Zur Messung der Absorptionsspektra wurde ein Spektrophotometer von König-Martens benutzt. Als Lichtquelle diente ein Nernststab, der direkt auf den möglichst engen (ungefähr 0,01 mm) Eintrittsspalt projiziert wurde. Die Steinsalzplättchen wurden auf matter Glasscheibe in gesättigter NaCl-Lösung mit Eisenoxyd poliert, dann wurden sie in einem besonderen Halter, der mit einer Mikrometerschraube versehen war, *direkt* vor dem Eintrittsspalt aufgestellt. Bei solcher Anordnung konnte man leicht im verfärbten Kristall genügend homogene Stellen aufsuchen, da der Querschnitt des Lichtbündels, der den Kristall durchsetzte, etwa 0,1 mm betrug. Bei der Ausmessung der natürlichen blauen Kristalle ist dieser Umstand von besonderer Wichtigkeit, da dieselben bekanntlich sehr inhomogen verfärbt sind. Der zweite Eintrittsspalt war unbedeckt.

Die Reflexionsverluste wurden durch Differenzmessungen gegen klare Stellen von *demselben* Kristall oder gegen den entfärbten Kristall ausgeschlossen.

§ 3. *Die Ergebnisse.*

Es wurden die Absorptionsspektra des natürlich und künstlich verfärbten Steinsalzes ausgemessen.

a) *Das natürlich verfärbte Salz* stammte von der Gewerkschaft Burbach (Sachsen) und war uns liebenswürdigerweise von Herrn W. S. Krischanowsky aus den Sammlungen des Mineralogischen Museums der Akademie der Wissenschaften, Leningrad, zur Verfügung gestellt. Es waren Blöcke von einigen Kubikzentimeter Größe, in denen neben ganz klaren Stellen mehr oder minder intensiv verfärbte blaue oder violette Flecken oder Streifen vorhanden waren.

Künstlich verfärbtes Steinsalz kann man, wie bekannt, auf zweierlei Weise erzielen.

b) Bei der ersten, *additiven* Methode wird das Na-Metall von außen in den farblosen Kristall eingeführt; die Verfärbung wird leicht erzielt, indem man nach Gyulais* Verfahren natürliche Steinsalzkristalle in gegeschmolzenem Na erhitzt. Dabei werden verschiedene Färbungen erhalten — bläuliche, gelbliche, öfters auch grünliche, die von einer Überlagerung der blauen und gelben Färbungen herrühren.

In beiden Fällen, a und b, findet beim Erhitzen der Kristalle ein Farbenwechsel blau-violett-rot statt, was durch eine Verschiebung der Absorptionskurve von rot nach grün verursacht wird (Fig. 4 und 5).

---

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926.

Da die Kurven der Fig. 4 (für natürlich verfärbtes Salz) verschiedenen Kristallen entsprechen, sind die Absorptionskoeffizienten in reduzierten Einheiten gegeben. Die Kurven der Fig. 5 dagegen (additive Färbung) entsprechen einem und demselben Kristall Nr. 68.

Die zugehörigen Daten sind in der Tabelle 4 bzw. Tabelle 5 zusammengestellt. Es verschiebt sich beim Erwärmen die Absorptionslage allmählich nach dem blauen Ende des Spektrums, wobei die kürzstwellige Kurve bei 550 mμ gefunden wurde. Da die natürlich verfärbten Kristalle sehr inhomogen verfärbt sind, sind nicht die Absorptionskoeffizienten K, sondern

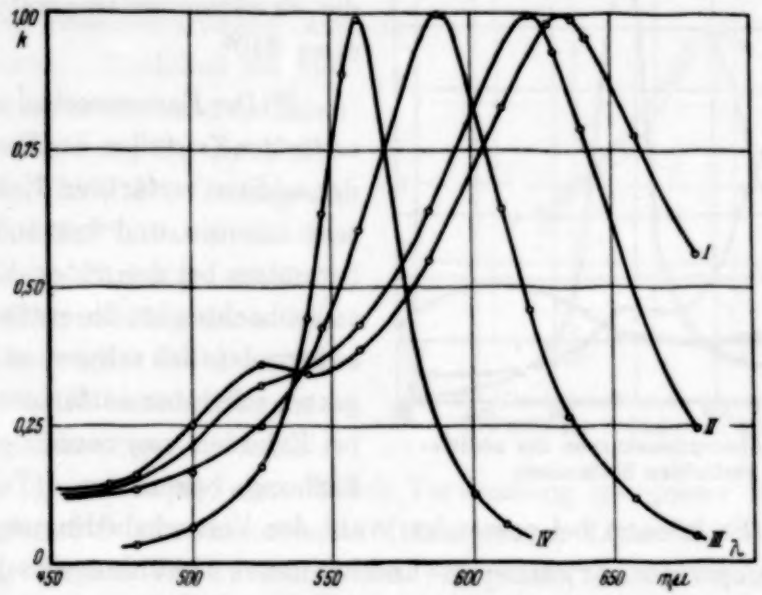


Fig. 4. Absorptionskurven des natürlich-verfärbten Steinsalzes (in reduzierten Einheiten).

die Werte Kd für den Lichtverlust auf dem Wege d (Kristalldicke) eingeführt. Es fällt ins Auge, daß die additiv verfärbten Kristalle tiefere Färbung erhalten können als die natürlichen (Tabelle 5, Nr. 10, 11, 15). Die Absorptionskurven der roten Kristalle sind etwa zweimal schmäler, als die der blauen. Es treten außerdem in den blauen Kristallen zwei Nebenmaxima hervor: das erste bei ungefähr 525 mμ, das auf den Kurven ersichtlich ist, und das zweite im ultravioletten Gebiet, das nach den Angaben von Gyulai* und Hilsch und Ottmer** und unseren eigenen Messungen mit Hilfe eines Hilgerschen Spektrophotometers bei 360 mμ liegt. Im violetten und roten Salz scheint nach unseren Beobachtungen weder das erste noch das zweite Maximum vorhanden zu sein.

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.
** R. Hilsch und R. Ottmer, ebenda **39**, 644, 1926.

Es sei auf drei Ergebnisse besonders aufmerksam gemacht:

α) *Das Rotwerden der Kristalle.* Es scheint, daß die rote Färbung nur bei genügend hoher Temperatur (ungefähr 380° C) zu erhalten ist. Überschreitet die Erwärmungstemperatur (bei natürlich verfärbtem Salz) nicht 200°, so wird das blaue Salz zunächst tief violett und entfärbt sich, ohne rot zu werden. Es ist also verständlich, warum seit Kenngott* die rote Färbung von niemandem beobachtet wurde: es überstieg z. B. bei Phips und Brode** die Erwärmungstemperatur nicht etwa 310°.

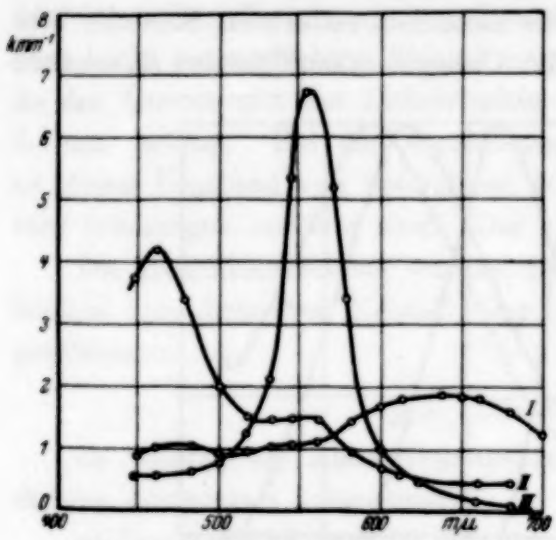


Fig. 5. Absorptionskurven des additiv-verfärbten Steinsalzes.

β) *Der Farbenwechsel in additiv verfärbten Kristallen.* Die Verfärbung der additiv verfärbten Kristalle ist sehr intensiv und beständig, was besonders bei den roten Kristallen zu beobachten ist. Sie entfärben sich außerordentlich schwer; es kann sogar ein scheinbar entfärbter Kristall bei Erhitzen von neuem eine tiefe Färbung bekommen (Tabelle 5, Nr. 16, 17). Es können bei passender Wahl der Versuchsbedingungen (Erwärmungstemperatur, Erwärmungs- und besonders Abkühlungsgeschwindigkeit) aus einem und demselben Kristall bei mehrmaligem Erhitzen abwechselnd rote, blaue, wiederum rote, auch *gelbe* Färbungen erhalten werden (Fig. 5). Die gelbe Färbung, die durch das wohlbekannte*** Absorptionsmaximum bei 462 mμ gekennzeichnet ist, ist nach unseren Messungen in additiv verfärbten Kristallen stets mehr oder weniger ausgeprägt

Zur Fig. 5. Kristall 68. Dicke = 1,55 mm.

Nr.	Messung	Erwärmung		Farbe
		Zeit	Temperatur	
1	207	—	—	Blau
2	208	1′	∽ 450°	Gelblichrot
3	210	6″	∽ 400	Rotviolett

* Kenngott, Wiener Ber. **11**, 17, 1853.
** T. E. Phips und W. R. Brode, Journ. phys. chem. **30**, 507, 1926.
*** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.

(Tabelle 5, Spalte 12), in natürlich verfärbten dagegen ist sie niemals beobachtet worden.

γ) Wir konnten in keinem Falle ein Absorptionsmaximum, zwischen 550 mμ und 462 mμ gelegen, feststellen*.

c) Bei der *zweiten* Methode muß der Kristall zuerst die gelbe Färbung erhalten, die nach der schon erwähnten additiven oder auch nach der sogenannten substraktiven (Ra- oder Röntgenstrahlung) Methode erzielt werden kann. Es kamen in dieser Arbeit nur Ra-verfärbte natürliche Steinsalzkristalle zur Verwendung. Nachdem sie vier Monate lang in der unmittelbaren Nähe von 210 mg Ra im Staatlichen Ra-Institut, Leningrad, gelegen hatten**, hatten sie eine gelb-braune Färbung erhalten. Der Farbenumschlag nach blau und violett tritt bei *Druck**** oder *Erwärmen* bei nachfolgender bzw. gleichzeitiger Lichteinwirkung (Quarzlampe) ein. Durch Verwendung geeigneter Filter wurde festgestellt, daß nur absorbiertes (blau-grünes) Licht auf den Farbenumschlag Einfluß haben kann, was energetisch leicht verständlich ist.

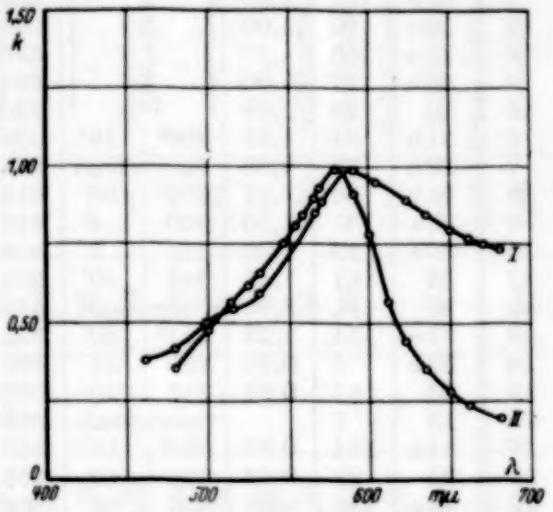


Fig. 6. Absorptionskurven der druck-verfärbten Kristalle (in reduzierten Einheiten).

α) *Verfärbung durch Druck.* Es wurden die gelb-verfärbten Kristalle in einer besonderen Presse einseitigem Druck unterworfen und dann

Zur Fig. 6.

Nr.	Messung	Kristallnummer	Kristalldicke in mm	K_1 ($\lambda = 462$ mμ) in mm^{-1}	Deformation in %	Belichtungszeit	Erwärmungstemperatur	Farbe	Bemerkungen
1	295	100	1,0	1,3	29	20′	100°	Tiefblau	Belichtet mit Quarzlampe 2 cm Abstand
2	297	101	1,05	0,4	30	36	100	Blauviolett	

* Das Absorptionsmaximum bei 525 mμ scheint eine Begleiterscheinung der blauen Färbung zu sein und kann von ihr nicht getrennt werden.

** Dem Vorstand des Instituts sind wir für das liebenswürdige Entgegenkommen verpflichtet.

*** K. Przibram, Wiener Ber. **136**, 49, 1927.

Tabelle 4. Natürlich verfärbte Kristalle.

Nr.	Kristall-nummer	Messung	Kristalldicke	Erwärm.-Temperatur	Erwärm.-Zeit	Lage des I. Maximums in mμ	Lage des II. Maximums in mμ	$K_1 d$	$\frac{K_2}{K_1}$	Halbwerts-breite in mμ	Bemerkungen
1	35 b	102	1,00	Unerwärmt		650	537	4,34	0,44	130	
2	35 c	103	1,00			643	533	3,25	0,50	120	
3	31 c	106	1,27			638	527	2,59	0,38	108	
4	40 b	127	1,00			634	525	3,18	0,36	106	Kurve I Fig. 4
5	30	98	1,69			630	525	3,36	0,37	100	
6	21 b	51	1,27	200°	16′	625	525	2,76	0,30	92	
7	22 b	65	0,95	Unerwärmt		624	525	3,46	0,33	85	Kurve II Fig. 4
8	21 b	56	1,27	250°	88′	614	525	3,17	0,34	90	
9	20 a	31	1,50	200	4′	612	525	3,78	0,33	96	
10	20 c	29	1,50	155	5′	608	525	3,55	0,32	96	
11	23	61	1,45	248	40′	595	—	2,72	—	80	
12	28	91	3,05	Unerwärmt		593	—	2,88	—	54	Natürl. Violett
13	21 c	54	1,27	217°	30′	592	—	2,48	—	70	
14	22 b	75	0,95	230	35	590	—	3,97	—	66	Kurve III Fig. 4
15	24	63	0,84	248	40	587	—	4,15	—	65	
16	13	7		Unerwärmt		586	—	1,01	—	90	Natürl. Violett
17	44 a	134	0,80	350°	15″	585	—	4,72	—	64	
18	24	83	0,84	290	40′	576	—	1,93	—	55	
19	44 a	136	0,80	450	20″	564	—	1,65	—	40	
20	43	133	2,0	400	10″	559	—	1,78	—	37	Kurve IV Fig. 4.
21	21 b	73	1,27	280	20′	616 560	—	0,78	—	60	
22	42 a	131	1,50	400	12″	595 565	—	3,32	—	60	

belichtet. Der absolute Wert des Druckes konnte leider nicht geschätzt werden; die Kompression hatte Werte von 6% bis 30%. Es wurden nur dünne Kristallplättchen von ungefähr 1 mm Dicke verwendet, wobei nach der Kompression einige Stellen genügend durchsichtig blieben.

Es ergab sich, daß die Gestalt der Absorptionskurven weder von der Kompression noch von der Belichtung, wohl aber vom Verfärbungsgrad abhängig erscheint.

Es sind in der Fig. 6 zwei typische Kurven wiedergegeben, und zwar für einen tiefverfärbten (Kurve I) und einen schwach verfärbten (Kurve II) Kristall. Die Kurvengestalt (besonders im ersten Falle) weist deutlich eine Überlagerung von mehreren Kurven des vorher beschriebenen Typus auf; es ist auch das Nebenmaximum bei 525 mμ zu sehen. Bei Erwärmen (in Dunkelheit) ist es möglich, auch für einen tiefverfärbten Kristall die Kurve II zu erzielen; die blaue Färbung bekommt dann einen violetten Ton.

Tabelle 5. Additiv verfärbte Kristalle.

Nr.	Kristall-nummer	Messung	Kristalldicke	Erwärmungs-temperatur	Erwärmungs-zeit	Lage des I. Maximums in mμ	Lage des II. Maximums in mμ	$K_1 d$ (Absorption im ersten Maximum)	$\frac{K_2}{K_1}$	Halbwerts-breite in mμ	$K_0 d$ (Absorption bei 462 mμ)	Farbe	Bemerkungen
1	67	202	1,05	etwa 350°	32″	650	?	2,77	?	—	2,08	Grünlichblau	Überlagerung der Kurven
2	68	207	1,55	—	—	638	540	2,91	0,57	—	1,85	Hellblau	
3	67	198	1,05	etwa 450°	40″	620	525	2 58	0,36	88	1,85	Blau + Gelbgrün	
4	66	193	1,2	—	—	600	525	1,52	0,32	88	—	Hellblau	
5	51	149	0,7	—	—	598	525	1,91	0,26	90	—	Blauviolett	
6	52	150	1,5	—	—	596	—	2,08	—	76	—	„	
7	68a	206	1,55	—	—	585	—	3,79	—	56	—	„	
8	53	151	2,0	—	—	572	—	3,33	—	54	—	Rotviolett	
9	53	153	2,0	etwa 400°	15″	568	—	2,68	—	48	—	„	
10	67	200	1,05	„ 300	6″	567	—	7,30	—	40	1,61	„	
11	53	152	2,0	„ 400	15″	566	—	6,50	—	40	—	„	
12	52	159	1,5	„ 450	30″	560	—	1,48	—	54	2,50	Gelblichrot	
13	67	197	1,05	„ 450	25″	537	—	2,95	—	56	1,03	Rotviolett	
14	68	208	1,55	„ 450	1′	550	—	2,36	—	?	6,50	Gelblichrot	Kurve II, Fig. 5
15	68	210	1,55	„ 400	6″	555	—	10,40	—	40	—	Rotviolett	Kurve III, Fig. 5
16	68	211	1,55	„ 300	2′	564	—	0,51	—	?	1,03	Schwach Rosa	Langsam abgekühlt
17	68	212	1,55	„ 400	8′	577	—	4,11	—	60	1,66	Kirschrot	

β) Verfärbung durch Erwärmen. Es wurden die gelb verfärbten Kristalle auf einer von oben mit einem Glasplättchen bedeckten Heizplatte erwärmt und gleichzeitig belichtet. Es fand außer dem erwarteten gelb-violetten Farbenumschlag in erheblichem Maße ein Grauwerden des Kristalls statt*. Besonders auffallend ist diese Erscheinung, wenn man einen braunen Kristall auf den heißen (etwa 100°) Flügel der Quarzlampe legt; schon in einigen Minuten läuft der Kristall schwarz an. Die typische Kurvengestalt ist in diesem Falle durch die Kurve I der Fig. 7 wiedergegeben,

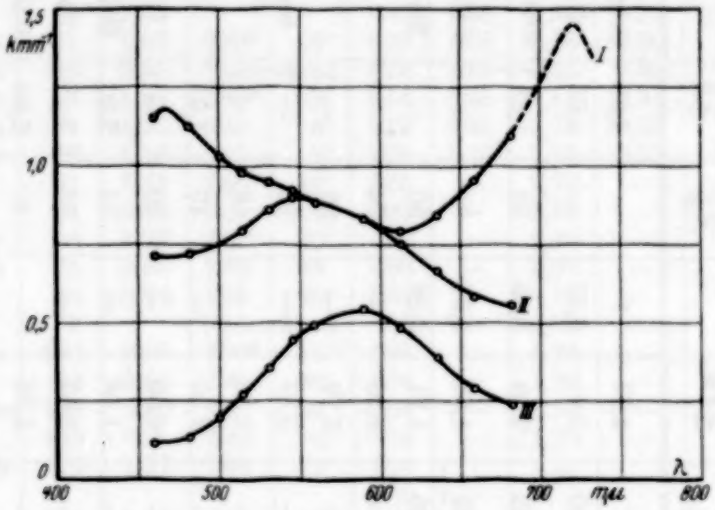


Fig. 7. Verfärbung bei Erwärmen und Belichtung.

die eine Überlagerung von drei Maxima darstellt. Das erste Maximum bei ungefähr 462 mμ ist das das gelbe Salz charakterisierende Absorptionsmaximum; das zweite, das nach einigen visuellen Beobachtungen am Spektrograph bei ungefähr 700 mμ zu liegen scheint, wächst auf Kosten des ersten Maximums und kann bei passenden Versuchsbedingungen bis

Zur Fig. 7. Kristall Nr. 83. Dicke = 1,8 mm.

Nr.	Messung	Erwärmungszeit	Erwärmungstemperatur	Belichtungszeit	Farbe	Bemerkungen
1	234	28,5′	∽ 100°	28,5′	Graugelb	Belichtet mit Quarzlampe, 20 cm Abstand
2	237	35′	150—200°	—	Grauviolett	Erwärmt in Dunkelheit
3	238	11	∽ 120°	—		

* Diese Erscheinung ist schon von E. Goldstein (Wiener Ber. **60**, 495, 1895) an kathodenstrahlenverfärbtem Salz beobachtet worden.

zum Dreifachen des letzten erreichen. Es ist in schwach verfärbten Kristallen nicht minder ausgeprägt als in den tief verfärbten. Das dritte Maximum tritt deutlich nur auf der Kurve II hervor, die an demselben Kristall gewonnen war, nachdem er in Dunkelheit auf etwa 200° erwärmt wurde; es verschwinden dabei die zwei ersten Maxima und es bleibt nur das dritte bestehen, wobei die Farbe einen violetten Ton annimmt. Dasselbe Resultat erreicht man, falls man einen gelben Kristall von Anfang an auf ungefähr 200° erwärmt: ist die Lichtintensität schwach (diffuses Tageslicht, auf etwa 50 cm entfernte Quarzlampe), so kommt bei dieser Temperatur das ultrarote Maximum nicht zur Ausbildung und es wird die violette Färbung nicht durch das Grauwerden verhüllt. Es scheint aber die Belichtung eine unentbehrliche Bedingung zur Bildung des dritten Maximums zu sein: wurden die Kristalle im Dunkeln erwärmt, so konnte niemals ein Violettwerden beobachtet werden, es fand nur eine mehr oder weniger rasche Entfärbung statt. Es betonen zwar Przibram und Belar* und Belar**, die zuerst den Farbenumschlag nach Violett beobachtet haben, daß er nur bei tief verfärbten Kristallen, deren Absorptionskoeffizient etwa $K = 2\,\mathrm{mm}^{-1}$ beträgt, stattfindet. In unserem Falle überschritt K nicht den Wert $1{,}7\,\mathrm{mm}^{-1}$. Es bleibt aber die Frage offen, ob für den von den zitierten Forschern beobachteten Farbenumschlag nur die hohe Konzentration verantwortlich ist: es dürften wohl in dem von ihnen beschriebenen Ofen*** die Kristalle einer schwachen Belichtung unterlegen haben. Was die Maximumlage der Kurven II und III betrifft, ist sie keineswegs eindeutig bestimmt und kann verschiedene Werte von 590 bis zu 560 mμ annehmen.

§ 4. Diskussion der Meßergebnisse.

Die Vergleichung der theoretischen und experimentellen Absorptionskurven des farbigen Steinsalzes ergibt folgendes:

a) Es berechnet sich mit den von uns für die optischen Konstanten des Na-Metalls angenommenen Zahlwerten die Lage des Absorptionsmaximums für die kleinsten Na-Teilchen bei 555 ± 15 mμ. Bei wachsendem Durchmesser verschiebt sich die theoretische Maximumlage ins Rote und erreicht bei $D = 80$ mμ den Punkt etwa 660 mμ.

Es wurden andererseits in den experimentellen Absorptionskurven alle Zwischenlagen des Absorptionsmaximums von 550 bis zu 650 mμ beobachtet;

---

* K. Przibram und M. Belar, Wiener Ber. **132**, 261, 1924.
** M. Belar, ebenda **135**, 187, 1926.
*** M. Belar, l. c. S. 191.

die kürzstwellige Kurve wurde im natürlich verfärbten roten Salz bei 559 mμ, bei additiv verfärbtem bei 550 mμ gefunden.

Diese Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Befunde läßt uns mit Recht auf die kolloidale Natur des farbigen Salzes schließen, und zwar können die verschiedenen Verfärbungsgrade verschiedenen Teilchengrößen zugeschrieben werden, wie folgt:

Tabelle 6.

Maximumlage mμ	Teilchengröße mμ	Farbe
550—575	0—20	Rot
575—600	20—40	Violett
600—650	40—80	Blau

b) Es ist von vornherein zu erwarten, daß im verfärbten Salz Teilchen verschiedener Größe vorhanden sein können und daß die experimentellen Kurven als eine Überlagerung von einzelnen Absorptionskurven zu betrachten sind. Darum ist es leicht begreiflich, daß die ausgemessenen Kurven eine scheinbare *Halbwertsbreite* aufweisen, die die theoretischen Werte erheblich übertrifft. Nur bei sehr kleinen Teilchen (im rotverfärbten Salz) haben wir eine gute Übereinstimmung gefunden: 40 mμ $\pm$ 10 mμ für die theoretische Kurve und 30 bis 40 mμ für die experimentelle.

c) Was die *Intensitätsverhältnisse* betrifft, so sind sie in beiden Kurvensystemen wesentlich die gleichen. Nach der Mieschen Theorie ist die Absorption (bei gleicher Konzentration) für kleinere Teilchen größer als für gröbere, wie es aus der Fig. 1 ersichtlich ist. In den experimentellen Kurven (Fig. 5) ist die Intensitätsänderung auch ersichtlich; ein violetter bzw. roter Kristall hat stets eine tiefere Verfärbung als *derselbe* blaue Kristall, bevor er durch Erwärmen den Farbenumschlag erlitt. Eine genauere Vergleichung ist wegen der Überlagerung der Kurven und der veränderlichen Konzentration nicht durchzuführen.

d) Die Miesche Theorie läßt sich für die ziemlich homogenen additiv verfärbten roten Kristalle zur Schätzung der *Konzentration* verwenden und ergibt in einem Einzelfall ungefähr $4 \cdot 10^{-6}$. Für natürlich verfärbtes Salz halten wir dieses Verfahren für völlig unberechtigt wegen der ganz unregelmäßigen Verteilung der färbenden Substanz.

e) Von dem in a) besprochenen Standpunkt können wir den in § 3 erwähnten *Farbenwechsel* ungezwungen als ein Zerfallen gröberer Komplexe in kleinere bzw. als ein Zusammenballen der Teilchen quantitativ deuten (z. B. Tabelle 4, Nr. 21, 22). Zur Erklärung der Ergebnisse, die in § 3, β

besprochen sind, ist es plausibel anzunehmen, daß im additiv verfärbten Kristall sehr große (> 100 mμ Durchmesser) Na-Blöcke vorhanden sind, die (siehe Fig. 1) ein flaches und im Ultrarot gelegenes Absorptionsmaximum haben, also optisch beinahe unwirksam sind, bei Erwärmen aber durch Zerfallen dauernd das Na-Metall für die Bildung kleinerer, optisch wirksamer Teilchen zur Verfügung stellen.

f) *Die gelbe Färbung* kann vom Standpunkt der Mieschen Theorie nicht erklärt werden; sie wird bekanntlich einer *atomaren* Verteilung des Na im Salze zugeschrieben. Wäre dem so, so muß nach dem in § 3, β Gesagten angenommen werden, daß in additiv verfärbtem Salz ein Zerfallen größerer Teilchen bis in diskrete Atome stattfinden kann. Die Theorie von Mie läßt sich mit Recht nur dann anwenden, wenn die Gesamtanzahl der Atome im einzelnen Na-Teilchen mehrere Hunderte beträgt. Was im Zwischenraum von diesen kleinsten Teilchen einerseits bis zu diskreten Atomen vorkommt, läßt sich bei unseren heutigen Kenntnissen ebensowenig vorhersagen, wie auch die optischen Eigenschaften des im Salze atomar verteilten Natriums, obwohl die letzten experimentell gut bekannt sind (Absorptionsmaximum bei 462 mμ).

g) Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Absorptionskurven, die sich so gut im Falle der kleineren Teilchen verfolgen läßt, versagt aber im Gebiet der größeren Teilchen, wo die in § 3 besprochenen Nebenmaxima auftreten. Sie können durch die einfache Miesche Theorie (die nur für massive, angenähert kugelförmige Teilchen gilt) nicht erklärt werden; auch konnte keine quantitative Erklärung durch Heranziehen von nicht kugelförmigen Teilchen gegeben werden, da die diesbezüglichen Überlegungen von Gans* nur für unendlich kleine Durchmesser durchgeführt sind.

h) Da bei der Bildung von blauem bzw. violettem Salz aus dem *gelben* Ausgangsprodukt unter Lichteinwirkung (§ 3, c) Exemplare von verschiedener Maximumlage bzw. Halbwertsbreite erzielt wurden, können wir es auch hier als eine von verschiedenem Dispersionsgrad der Na-Teilchen verursachte Erscheinung deuten. Es sind dabei *Druck* und *Erwärmen* als gewisse das Zusammenflocken der Atome begünstigende Bedingungen zu betrachten; es werden im ersten Falle vorwiegend gröbere, im zweiten aber kleinere Teilchen gebildet. Da der Farbenumschlag bei Lichteinwirkung stattfindet, muß angenommen werden, daß die Absorption der Lichtquanten eine *nötige* Bedingung für das Zusammenflocken der Atome ist.

* R. Gans, Ann. d. Phys. **37**, 881, 1912.

Der innere Mechanismus der Lichteinwirkung bleibt aber ungeklärt, da die optische Methode kein hinreichendes Mittel zur Entscheidung dieser Frage bildet.

i) Dasselbe sei auch von der Entstehung des *ultraroten* Maximums gesagt. Es scheint aber, daß es nicht den kolloidalen Teilchen zugeschrieben werden kann; in solchem Falle hätte es eine größere Breite, wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, und eine von Kristall zu Kristall veränderliche Lage. Es ist wahrscheinlich mit dem von Ottmer* in gelbem Salz gefundenen Nebenmaximum zu identifizieren; es liegen offenbar im gleichzeitigen Einwirken des Lichtes und der Wärme günstige Verhältnisse zu seinem Anwachsen vor.

§ 5. Seitliche Ausstrahlung.

Es sei hier kurz über einige, bisher nur qualitative Beobachtungen berichtet, die vollauf unsere Vorstellung von der kolloidalen Natur des farbigen Steinsalzes bestätigen. Es senden bekanntlich die kolloiden Systeme ein starkes Streulicht aus. Es ist nach der Mieschen Theorie die Farbe des zerstreuten Lichtes der der kolloidalen komplementär, wie aus der Vergleichung der berechneten Absorptions- und Diffusionskurven (Fig. 2 und 3) ersichtlich ist. In der Tat strahlt das blaue Salz rotes Licht aus, das violette gelbes, das rot-violette weist einen schwachen grünen Kegel auf. Das rote Steinsalz, selbst sehr intensiv verfärbt, erscheint aber im Ultramikroskop optisch leer, was wiederum mit den theoretischen Angaben in Einklang ist; da die Absorption der Konzentration, die Ausstrahlung aber deren Quadrat proportional wächst, ist es leicht begreiflich, daß die „unendlich kleinen" Teilchen nicht strahlen. Die größeren Komplexe senden dagegen sehr intensives Licht aus; im additiv verfärbten blauen Salz ist der Tyndallkegel auch bei diffusem Tageslicht bemerkbar, so daß der Kristall ein typisch kolloidales opaleszierendes Aussehen bekommt.

Das graue Salz erscheint dagegen optisch leer, was wiederum gegen die kolloidale Natur des ultraroten Maximums spricht.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. T. P. Kravetz für die Anregung zur Untersuchung, sein reges Interesse und seine ständige Unterstützung, die mir im Verlauf der Arbeit zuteil wurden, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Leningrad (USSR), Physikalisch-Mathematisches Institut, Akademie der Wissenschaften, 15. September 1929.

* R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 798, 1928.

Über die NO-δ-Banden*.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1930.)

Mit Anwendung einer Teslaschen Hilfsentladung und eines Gaseinpuffventils wurden die δ-Banden im Nachleuchten des mit etwas Luft vermischten aktiven Stickstoffs photographiert. Die Rotationsanalyse der Bande δ (0,3) wird angegeben und die Rotationskonstante der δ-Banden für das $^2\Sigma$-Anfangsniveau (bei der Anfangsvibrationsquantenzahl $n' = 0$) wird zu $B_0 = 1{,}955\ \mathrm{cm}^{-1}$ berechnet.

In einer vorhergehenden Arbeit** wurde die Beobachtung mitgeteilt, daß die δ-Banden doppelköpfig sind und die Dublettaufspaltung je zweier Köpfe, in Wellenzahlen gemessen, identisch mit der Dublettaufspaltung des gemeinsamen Grundniveaus der β- und γ-Bandensysteme (ungefähr gleich 120 cm^{-1}) ist. Dort wurde auch der Versuch gemacht, die „absoluten" Größen der Elektronenterme des NO-Bandenspektrums aus den Rydbergschen Formeln — bei Anwendung der Hypothese, daß die δ-Banden einem $\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang entsprechen — zu berechnen.

Das äußerliche Aussehen der δ-Banden ähnelt so sehr dem der γ-Banden, daß Mulliken*** schon aus dieser Tatsache ein $^2\Sigma$-Niveau als Anfangsniveau für die δ-Banden vermutete. Es schien mir deshalb interessant, die δ-Banden einer Rotationsanalyse zu unterwerfen.

Um aber diese — im ferneren Ultravioletten liegenden — δ-Banden mit genügender Lichtstärke photgraphieren zu können, mußte man günstige Anregungsbedingungen suchen. Nach einigen Versuchen wurde die folgende Apparatur zusammengestellt (siehe Fig. 1).

Aus der Bombe N_2 strömt durch ein Regulierventil käuflicher Stickstoff mit großer Geschwindigkeit (ungefähr 120 Liter/Stunde). Der Gasstrom wird mit der rotierenden Ölluftpumpe P angesaugt, der Druck am Manometer M mit dem Hahn V auf ungefähr 30 mm einreguliert. Der 10 kV-Transformator Tr lädt durch den Wasserwiderstand ω die Kon-

---

* Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 2. Juni 1930.

** R. Schmid, ZS. f. Phys. **59**, 42, 1929.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928; siehe Fußnote Nr. 46, S. 210.

densatorbatterie C (Leidener Flaschen, Gesamtkapazität ungefähr 8000 cm) auf, die durch die Löschfunkenstrecke S_3 (fünf Strecken mit Wolframpolflächen) zwischen e_2 und e_1 eine kräftige kondensierte Entladung erzeugt. Das gelbliche Nachleuchten des durch die Entladung aktivierten Stickstoffs erfüllt die ganze Rohrleitung. Nun wird bei L soviel Luft eingelassen,

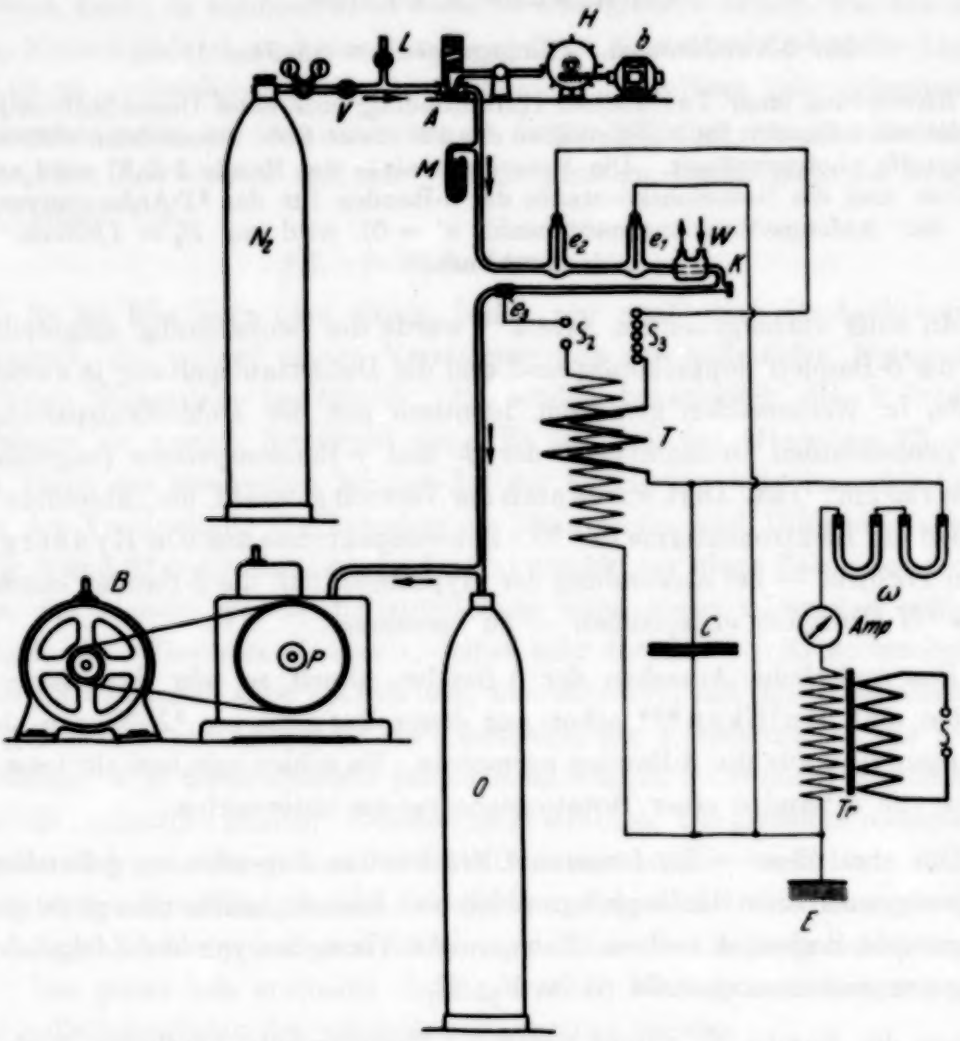


Fig. 1.

bis das Manometer M eine Druckvermehrung von 10 mm (Gesamtdruck ungefähr 40 mm) anzeigt, wodurch die Farbe des Nachleuchtens in eine fahle bläulich-violette umschlägt. Dann setzt man das intermittierende Ventil A in Gang. Es besteht aus einem in die Rohrleitung eingeschalteten Vakuumgummischlauch, der durch eine Feder zusammengepreßt wird. Die Feder wird mittels eines durch ein Zahnrad betätigten Hebelarmes in der Sekunde etwa zweimal aufgehoben, so, daß das Gasgemisch in Form

von einzelnen unterbrochenen Stößen in die Entladung einpufft, wodurch die Helligkeit des Nachleuchtens sehr erheblich gesteigert wird; die Stahlflasche O dient als Puffergefäß. In den Stromkreis der Kondensatorbatterie ist noch die Primärspule eines Teslaschen Transformators T eingeschaltet, dessen Sekundärspule durch die Funkenstrecke S_2 zwischen e_3 und e_1 eine schwache, aber hochfrequente Entladung erzeugt. Die Elektroden e_2 und e_1 sind aus Wolfram hergestellt und in das Entladungsrohr eingeschmolzen, während bei e_3 nur das Äußere des Rohres mit Stanniol umwickelt ist. Das Entladungsrohr ist aus Schottschem Orangeglas hergestellt; bei K ist das Quarzfenster mit Picein aufgekittet; der Wasserkühler W verhindert das Erweichen des Piceins. Der gemeinsame Punkt der beiden Stromkreise wird bei E geerdet. Das Milliamperemeter Amp zeigte bei den besten Resultaten ungefähr 50 mA. Ein stärkerer Strom oder eine größere Kondensatorbatterie steigert die Helligkeit des Nachleuchtens nicht wesentlich, dafür zerstäubt das Wolfram der Elektroden e_2 und e_1 viel stärker, wodurch ein rascheres Abklingen hervorgerufen wird. Eine Stromsteigerung im Kreise der Hilfsentladung kann außerdem das Nachleuchten gänzlich zerstören.

Eine Hilfsentladung ist im nachleuchtenden Stickstoff oder in Luft schon mehrmals verwendet worden. Fowler und Strutt* erzeugten im Nachleuchten eine stärkere, nicht kondensierte Entladung und photographierten die vierte positive Gruppe der Stickstoffbanden. Bay und Steiner** haben dem Nachleuchten den schwachen, aber hochfrequenten Strom eines Elektronenröhrenaggregats zugeführt und beobachteten das Auftreten von Stickstoff-Atomlinien. Kaplan*** setzte das Luftnachleuchten einer schwachen, nicht kondensierten Entladung aus und konnte feststellen, daß durch diese Anordnung in erster Reihe diejenigen β-Banden stark hervortreten, die sich im Kantenschema der β-Banden in der ersten Horizontalreihe befinden ($n' = 0$-Progression).

Die Anwendung einer Hilfsentladung zur Anregung der δ-Banden erwies sich als sehr zweckmäßig. Fig. 2 stellt das auf einer Schumannplatte aufgenommene Spektrum des Nachleuchtens in der sogenannten III. Position des Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen in der Gegend von 2150 Å vergrößert dar. Fig. 3 dasselbe, aber nach Anwendung der Hilfsentladung. Wie ersichtlich, sind die δ-Köpfe verglichen mit den

* A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 377, 1911.
** Z. Bay und W. Steiner, ZS. f. Elektrochem. **35**, 733, 1929, Nr. 9; ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 149, 1929.
*** J. Kaplan, Phys. Rev. **35**, 600, 1930.

β- und γ-Köpfen in der Fig. 2 ziemlich schwach, dagegen in der Fig. 3 fast ebenso stark wie diese.

Die Expositionsdauer betrug 5 bis 10 Stunden. Die Aufnahmen wurden mit einem Zeiss-Abbeschen Komparator ausgemessen. Da auf den

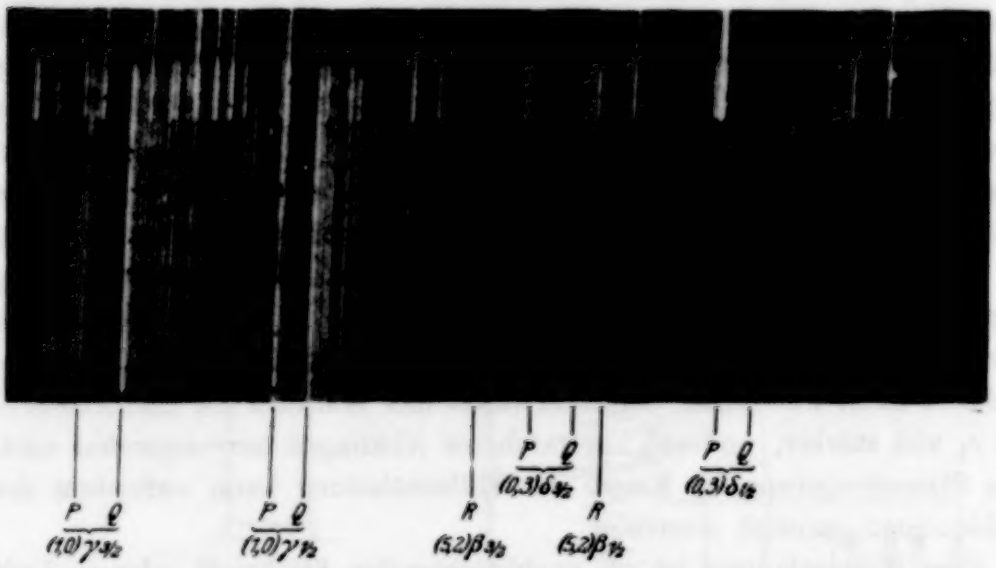


Fig. 2. Ohne Hilfsentladung.

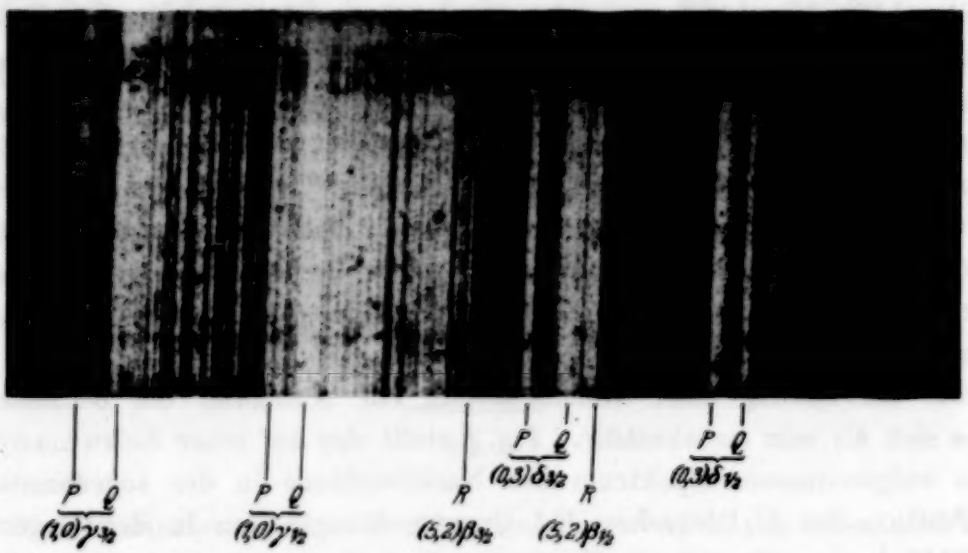


Fig. 3. Mit Hilfsentladung.

Platten die Bandensysteme β, γ und δ gleichzeitig erscheinen, sind Überlagerungen sehr häufig. Ich konnte daher nur die eine der drei dem E 1-Quarzspektrographen zugänglichen (0,3), (0,4), (0,5)-δ-Banden — in der Hoffnung, zuverlässige Resultate zu erhalten — einer Rotationsanalyse

unterwerfen. Die Bande δ (0,3) wird nur teilweise von der Bande β (5,2) überdeckt. Leider sind aber die Wellenlängen der zur Ausmessung dienenden Fe-Linien (s. z. B. in der Fig. 2 oben) in diesem Spektralgebiet nicht so genau bekannt, wie es erwünscht wäre. Bis 2131 Å konnte ich mit den Angaben des Hilgerschen Laboratoriums auskommen. Bei noch kürzeren Wellenlängen mußte ich mich aber mit den voneinander nahezu um 0,10 Å abweichenden Angaben von Schumacher und Piña* begnügen; ich wählte die Daten des letzteren. In diesem ferneren Ultraviolett konnten die Bandenlinien relativ zueinander nur bis auf etwa $\pm 0{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$ genau bestimmt werden. (Die Wellenzahlen wurden aus Kaysers Tabellen** entnommen.)

Bei einem $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang treten vier Bandenköpfe auf. Die Fig. 1 und 2 zeigen diese Köpfe deutlich bei den γ- und δ-Banden. Ich gebe in Tabelle 1 die Wellenzahlen der vier Köpfe der Banden δ (0,3), δ (0,4) und δ (0,5) an:

Tabelle 1.

δ	$\Pi_{1/2}$		$\Pi_{3/2}$	
	P-Kanten	*Q*-Kanten	*P*-Kanten	*Q*-Kanten
(0,3)	46 806,2	46 827,3	46 685,2	46 707,4
(0,4)	45 014,4	45 038,2	44 893,1	44 917,7
(0,5)	43 251.2	43 272,5	43 133,3	43 155,8

Die Linien der Bande δ (0,3) lassen sich in acht Zweige einordnen (siehe Tabelle 2). Die Linien, deren Stellen dort mit einem + bezeichnet sind, fallen mit anderen (stärkeren) Linien zusammen, so daß sie nicht gut ausgemessen werden konnten. Die Bezeichnung und Numerierung der Linien erfolgte in der Weise, wie Mulliken*** bei den γ-Banden vorging, nur daß hier statt der Mullikenschen Bezeichnungen ^{PP}P bzw. ^{RR}R die von Richardson**** empfohlenen Symbole ^{O}P bzw. ^{S}R verwendet wurden; unter j'' sind die Endrotationsquantenzahlen angegeben. Bei der Einordnung konnten die Rotations- und Dublett-Termdifferenzen der Bande γ (0,3)† — welche mit der Bande δ (0,3) ein gemeinsames Endniveau hat — benutzt werden.

---

* H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **7**, 487, 1923.

** H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen. Leipzig, Hirzel, 1925.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 388, 1928; siehe Fig. 5, S. 414.

**** O. W. Richardson, Molecular Spectra and Molecular Structure. Trans. Faraday Soc. **25**, 628, 1929.

† M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 122, 1927.

Tabelle 2. NO $\delta(0,3)$, $\lambda = 2140$ Å.

j''	${}^{O}P_{12}$	${}^{P}Q_{12}+P_2$	${}^{Q}R_{12}+Q_2$	R_2	P_1	${}^{Q}P_{21}+Q_1$	${}^{R}Q_{21}+R_1$	${}^{S}R_{21}$
1/2					+	+	+	46 838,7
3/2	+	+	+	+	+	+	+	+
5/2	+	+	46 719,4	+	+	+	+	46 852,5
7/2	+	+	+	+	+	+	+	46 859,6
9/2	+	+	+	+	+	+	46 846,6	46 869,9
11/2	+	+	+	46 759,2	+	+	46 852,5	46 880,2
13/2	+	+	46 737,8	46 768,6	+	+	46 859,6	46 890,6
15/2	+	+	46 744,1	46 778,7	+	+	46 865,3	46 902,9
17/2	+	46 715,7	46 752,2	46 790,5	+	46 838,7	46 874,3	46 914,6
19/2	+	46 719,4	46 758,3	46 802,7	+	+	46 883,1	46 926,7
21/2	+	46 723,8	46 768,6	+	+	+	46 893,0	46 939,4
23/2	+	+	46 778,7	+	+	+	46 902,9	46 952,4
25/2	+	46 734,0	46 787,4	+	+	46 863,7	46 914,6	46 970,5
27/2	+	+	46 799,3	+	+	46 869,9	46 926,7	46 985,7
29/2	+	46 750,3	+	+	+	46 880,2	46 939,4	47 001,0
31/2	46 698,7	46 760,1	46 821,8	+	+	46 890,6	46 952,4	47 021,1
33/2	+	46 768,6	+		+	+	46 966,3	47 037,5
35/2	+	46 778,7	+		46 844,2	+	46 982,0	47 057,2
37/2	+	46 789,4	+		46 852,5	46 923,8	46 997,2	
39/2	46 723,8	46 799,3	+		46 859,6	46 935,7	+	
41/2	46 731,0	+	+		46 869,9	46 948,9	+	
43/2	46 741,4	46 821,8			46 880,2	46 961,7		
45/2	46 748,5	+			46 890,6	46 976,0		
47/2	46 758,3	+			46 901,1	46 991,2		
49/2	46 768,6				46 912,8	+		
51/2	+				46 923,8	47 021,1		
53/2	46 793,8				+	47 037,5		
55/2	46 802,7				+	47 057,2		
57/2					46 966,3			
59/2					46 982,0			
61/2					46 997,2			

Die Mittelwerte der — nach der üblichen Methode berechneten — Rotationstermdifferenzen, die sich auf das ${}^{2}\Sigma$-Anfangsniveau der δ-Banden beziehen, sind in der Tabelle 3 angegeben. In Anbetracht der oben er-

Tabelle 3.

$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$		$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	
1/2 — 3/2		—	27/2 — 29/2	25/2 — 27/2	56,4
3/2 — 5/2	1/2 — 3/2	—	29/2 — 31/2	27/2 — 29/2	59,9
5/2 — 7/2	3/2 — 5/2	—	31/2 — 33/2	29/2 — 31/2	61,7
7/2 — 9/2	5/2 — 7/2	—	33/2 — 35/2	31/2 — 33/2	68,7
9/2 — 11/2	7/2 — 9/2	—	35/2 — 37/2	33/2 — 35/2	71,2
11/2 — 13/2	9/2 — 11/2	23,3	37/2 — 39/2	35/2 — 37/2	75,9
13/2 — 15/2	11/2 — 13/2	27,7	39/2 — 41/2	37/2 — 39/2	79,0
15/2 — 17/2	13/2 — 15/2	30,9	41/2 — 43/2	39/2 — 41/2	81,0
17/2 — 19/2	15/2 — 17/2	36,1	43/2 — 45/2	41/2 — 43/2	85,4
19/2 — 21/2	17/2 — 19/2	39,2	45/2 — 47/2	43/2 — 45/2	90,1
21/2 — 23/2	19/2 — 21/2	44,3	47/2 — 49/2	45/2 — 47/2	—
23/2 — 25/2	21/2 — 23/2	46,4	49/2 — 51/2	47/2 — 49/2	97,3
25/2 — 27/2	23/2 — 25/2	51,3			

wähnten Ungenauigkeit erschien es hinreichend, für $\Delta F'$ eine lineare Abhängigkeit zu wählen und die Rotationskonstante auf diese Weise zu ermitteln. Man bekommt:

$$B'_0 = 1{,}955\,\mathrm{cm}^{-1}, \quad I_0 = 14{,}2 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g/cm}^2 \quad \text{und} \quad r_0 = 1{,}07\,\text{Å}.$$

Der Abstand der Kerne r_0 ist also im $^2\Sigma$-Anfangsniveau der δ-Banden etwas größer als im $^2\Sigma$-Anfangsniveau der γ-Banden ($r_0 = 1{,}06$ Å)*.

Über die Intensitätsverteilung in der Bande konnte wegen der starken Überlagerungen nichts Quantitatives erforscht werden. Qualitativ haben die δ-Banden ähnliche Intensitätsverteilungen, wie die γ-Banden. Nur eine geringere Abweichung läßt sich feststellen, nämlich, daß die P-Zweige (besonders P_1) hier relativ stärker als bei den δ-Banden erscheinen. Die Fig. 2 und 3 zeigen deutlich, daß die P-Kanten (besonders Kante $P_{1/2}$) verhältnismäßig stärker hervortreten als bei den γ-Banden.

Die Untersuchung wurde im Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule zu Budapest, unter der Leitung des Herrn Professor Dr. B. Pogány, mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchényi-Gesellschaft ausgeführt. Besonderen Dank schulde ich Herrn Hofrat Dr.-Ing. h. c. O. T. Bláthy für die Überlassung zweier Transformatoren und Herrn Oberchemiker Dr. E. Kárpáthy für die Schenkung einer Hochleistungsölpumpe.

* Siehe z. B. bei R. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 84, 1930.

Ein Wechselstromgalvanometer.

Von **H. Mukherjee** in Dacca (Indien).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1930.)

Einleitung. Seit der Zeit, daß Kohlrausch die Methode zur Messung elektrolytischer Widerstände mit Wechselstrom angegeben hat, ist für solche Bestimmungen meistens das Telephon benutzt worden. Dieses hat aber den Nachteil, daß außer bei extrem empfindlichem Ohr ein hoher Grad von Genauigkeit nicht erreichbar ist, weswegen der persönliche Fehler bei derartigen Bestimmungen eine wichtige Rolle spielt. Man kann auch Instrumente wie das Thermokreuz oder das Vibrationsgalvanometer benutzen, wo die Bewegung eines Lichtpunktes zur Messung des Widerstandes benutzt wird. Das Thermogalvanometer, das zwar für jede Wechselstromfrequenz brauchbar ist, ist jedoch viel weniger empfindlich als das Telephon. Dagegen ist zwar das Vibrationsgalvanometer dem Thermokreuz bezüglich seiner Empfindlichkeit überlegen, erfordert aber sorgfältiges Einstellen auf bestimmte Frequenzen und dann kann die Frequenz bei einem einzelnen Instrument nur innerhalb enger Grenzen variiert werden. Diese Schwierigkeiten führten zu dem Gedanken, das im folgenden beschriebene Galvanometer zu konstruieren. Sein Vorzug ist, daß es bei ziemlicher Empfindlichkeit für Wechselstrom jeder Periode verwendbar ist.

Beschreibung des Instruments. Das Galvanometer (Fig. 1) stellt die vertikale Form einer Stromwaage oder eines Wattmessers dar, an dem ein Spiegel angebracht ist. Darauf, daß man ein derartiges Galvanometer machen könne, hat Maxwell hingewiesen. Er zeigte, daß das Verhältnis der Radien der aufgehängten Spulen zu dem der festen wie 1 : 3 sein sollte, damit die aufgehängten Spulen in einem konstanten Kraftfeld bleiben. Es fand sich jedoch bei der Durchrechnung, daß die Kraft zwischen zwei koaxialen kreisförmigen Spulen dann am größten ist, wenn ihre Radien einander gleich sind, und daher wurden bei dem vorliegenden Galvanometer die mittleren Radien gleichgemacht. Jede der festen Spulen enthielt 150 Windungen von Draht Nr. 32 S. W. G. und hatte einen mittleren Radius von 1,05 cm, das Maximum betrug 1,3 cm und das Minimum 0,8 cm. Die Dicke längs der Achse beträgt für die festen Spulen 0,3 cm. Die aufgehängten Spulen sind flach und jede von ihnen enthält 25 Windungen von Draht Nr. 40 S. W. G. Der Zwischenraum zwischen den einander gegenüberstehenden festen Spulen beträgt 0,4 cm und der Abstand der Mittelpunkte der aufgehängten Spulen von der Drehungsachse 1,5 cm.

Als die Spulen in ihre Lage gebracht worden waren, boten elektrostatische Wirkungen große Schwierigkeiten, und zwar derart, daß selbst bei einer Schwingungsdauer der aufgehängten Spulen von 27 Sekunden außerhalb der festen Spulen die Periode auf weniger als 1 Sekunde herabging, wenn die aufgehängten Spulen in ihre richtigen Lagen gebracht wurden. Um dies zu verhindern, wurden die festen Spulen mit geerdetem Stanniol

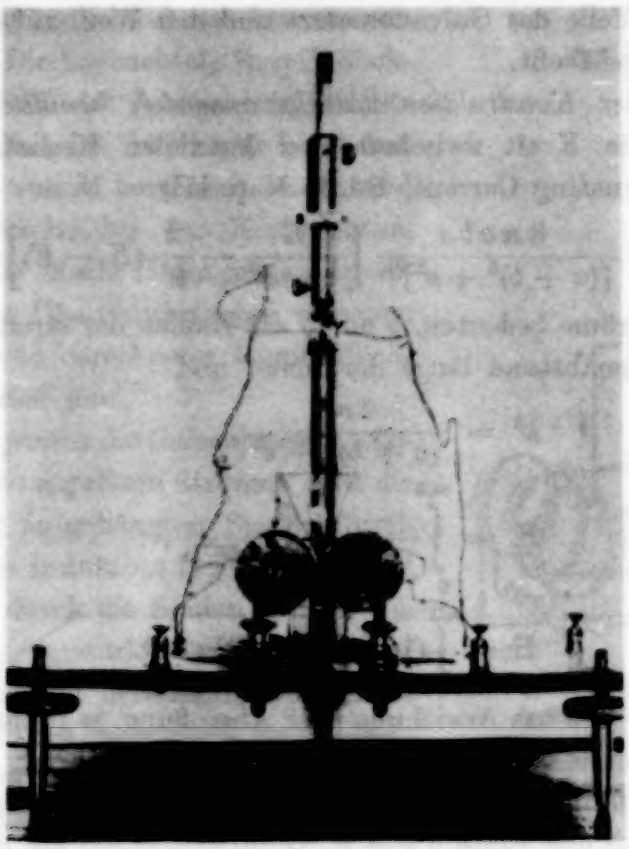


Fig. 1.

abgeschirmt, in dem sich Schlitze befanden; Zahl und Breite der Schlitze wurden so gewählt, daß keine elektromagnetische Abschirmung zu befürchten war. Der Erfolg hiervon war, daß nunmehr die aufgehängten Spulen unveränderlich an einem von den beiden festen Spulenpaaren hingen. Schließlich wurden die aufgehängten Spulen mit sehr dünnem Stanniol bedeckt, das mittels Lanolin mit dem einen Ende der aufgehängten Spulen, das geerdet war, verbunden wurde.

Da das ablenkende Kräftepaar im Galvanometer sehr klein ist, mußte das rücktreibende Kräftepaar ebenfalls entsprechend klein gemacht werden. Daher wurden zur Aufhängung und als Stromzuführung zu den aufgehängten

Spulen Silberfäden benutzt. Nach vielen Versuchen fand sich, daß der beste Weg zur Anbringung der Zuführungen der war, daß man sie oben und unten an den gegenüberliegenden Flächen von Glimmerblättchen befestigte, wobei die eine von ihnen durch das Gewicht der aufgehängten Spulen gespannt und die andere lose gehalten wurde. Auf diese Weise wurde ein Minimum an rücktreibender Kraft erreicht, ohne den Widerstand der Zuführungen unnötig zu vermehren. Fig. 2 zeigt die Anordnung der verschiedenen Teile des Galvanometers und den Weg, auf dem der Strom die Spulen durchfließt.

Das bei der Konstruktion des Galvanometers benutzte mathematische Verfahren. Die Kraft zwischen zwei koaxialen Kreisströmen beträgt (Russel, Alternating Current, Bd. 1, Kap. III)

$$F = \frac{8\pi abc}{[(a+b)^2+c^2]^{3/2}}\left[\frac{E}{1-k^2} - \frac{2}{k^2}(K-E)\right] i_1 i_2,$$

wo i_1, i_2 die Ströme bedeuten, a und b die Radien der stromdurchflossenen Spulen, c Spulenabstand längs der Achse und

$$k^2 = \frac{4ab}{(a+b)^2+c^2},$$

$$K = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi}{(1-k^2\sin^2\Phi)^{1/2}},$$

$$E = \int_0^{\pi/2} (1-k^2\sin^2\Phi)^{1/2}\, d\Phi.$$

Es handelt sich um Anziehung oder Abstoßung, je nachdem der Strom im gleichen oder entgegengesetzten Sinne fließt.

Zur Anwendung dieser Formel auf die Konstruktion eines Galvanometers muß man den Einfluß von n_1 Drahtwindungen auf der einen Spule auf n_2 Windungen auf der anderen finden. Im vorliegenden Falle geschah das so, daß die feste Spule in Teile von der Achsenlänge und von der radialen Dicke 1 mm geteilt wurde, und dann die Kraft gesucht wurde, die der mittlere Draht jedes Teiles auf den mittleren Draht der aufgehängten Spule ausübt. So fand sich für den mittleren Wert von M, das den Koeffizienten von $i_1 i_2$ in der Formel bedeuten soll, ungefähr 28,3. Daher ist die Kraft zwischen einer festen und der zu ihr koaxialen aufgehängten Spule

$$F = 28{,}3 \cdot 150 \cdot 25 \cdot i_1 i_2 = 1{,}06 \cdot 10^5 \cdot i_1 i_2.$$

Das ablenkende Kräftepaar, das durch die Wirkung der vier festen Spulen auf die beiden aufgehängten Spulen entsteht, ist

$$C_D = 4 \cdot 1{,}5 \cdot 1{,}06 \cdot 10^5 \cdot i_1 i_2 = 6{,}36 \cdot 10^5 \cdot i_1 i_2.$$

Aus den Abmessungen der aufgehängten Spulen berechnet sich das Trägheitsmoment zu 1,265. Die Schwingungsdauer ist ungefähr 8 sec. Daher beträgt das retardierende Kräftepaar für den Fall, daß der vom Galvanometerspiegel reflektierte Lichtstrahl sich um 1 mm auf einer Skale verschiebt, die sich im Abstand von einem Meter vom Galvanometer befindet, $39 \cdot 10^{-5}$. Wenn also ein Strom von 0,1 Amp. oder 0,01 CGS-Einheiten durch die festen Spulen fließt, so beträgt die Empfindlichkeit des Instruments $6 \cdot 10^{-7}$ Amp. Die beobachtete Empfindlichkeit beträgt $6{,}67 \cdot 10^{-7}$ Amp. Angesichts der Ungenauigkeit des Verfahrens, nach dem der Mittelwert von M berechnet wurde, und der Unmöglichkeit, bei der Konstruktion des Instruments ideale Bedingungen zu erreichen, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Empfindlichkeit recht befriedigend.

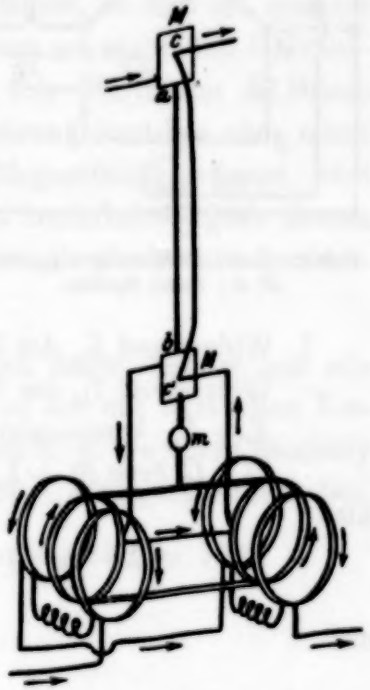


Fig. 2.
ab: Aufhängefaden. cc': zweiter ungespannter Faden, der als zweite Stromzuführung dient. M: Glimmerplättchen. m: Spiegel.

Verwendungsarten des Galvanometers. Abgesehen von den regulären Strömen wird die Bewegung der aufgehängten Spulen durch die gegenseitige Induktion bestimmt. Wenn die Ströme so durch die Spulen fließen, wie Fig. 2 angibt, verstärkt die gegenseitige Induktion zwischen den festen Spulen die Empfindlichkeit des Instruments für Wechselstrom. Dagegen induzieren die Ströme durch die festen Spulen entgegengesetzte Ströme in den aufgehängten Spulen, so daß, wenn die letzteren Teile eines geschlossenen Stromkreises sind, sie von den festen Spulen, denen sie gerade näher stehen, abgestoßen werden, selbst wenn man durch sie selbst keinen Strom hindurchschickt. Die Abstoßungskraft ist mit dem Strom veränderlich. Infolgedessen benutzt man dieses Galvanometer für Wechselstrom am besten in einer Kompensationsschaltung. Fig. 3 zeigt die Anordnung, die für einige Bestimmungen benutzt wurde. Offenbar handelt es sich um die Anordnung von Callendar und Griffith. Die von der Cambridge Scientific Instruments Co. hergestellte Standard Callendar-Griffith-Brücke wurde verwendet. Als Stromquelle wurde zuerst ein Vreelandoszillator benutzt; da dieser aber im Laufe der Versuche beschädigt wurde, wurde er durch einen Mikrophonsummer ersetzt. Zunächst wurde

der unbekannte Widerstand X in den Kreis geschaltet und der Teil ADK so einjustiert, daß das Galvanometer keinen Ausschlag zeigte. Dann wurde X durch den geeichten Widerstandskasten S ersetzt, in dem so lange Widerstände ausgestöpselt wurden, bis der Ausschlag ein Minimum betrug. Schließlich wurde der Ausschlag durch Abgleichen des Widerstandes ADK zum Verschwinden gebracht.

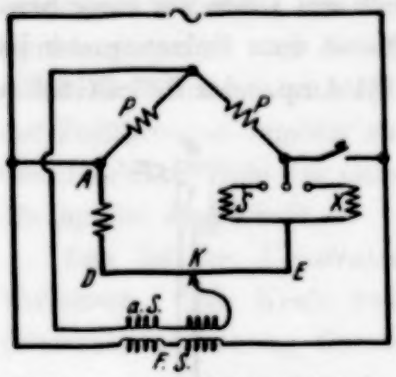


Fig. 3. *a. S.*: Aufgehängte Spulen. *F. S.*: Feste Spulen.

Es folgen nun die Messungen und Ergebnisse von zwei der Versuche, die mit dem Mikrophonsummer als Stromquelle ausgeführt worden sind. X war eine elektrolytische Zelle, die eine n/10 Kaliumchloridlösung enthielt.

1. Widerstand L_x der Zuführungen zu X kompensiert durch 2,1410 Ω,
Widerstand L_s der Zuführungen zu S kompensiert durch 2,1385 Ω,
$X + L_x$ kompensiert durch 19,520 Ω,
17,3 Ω (von S) $+ L_s$ kompensiert durch 19,515 Ω.

Also

$$(X - 17{,}3) + (L_x - L_s) = 19520 - 19{,}515,$$
$$= 0{,}005\,\Omega,$$

und

$$L_x - L_s = 2{,}1410 - 2{,}1385,$$
$$= 0{,}0025\,\Omega,$$

also

$$X = 17{,}30\,\Omega.$$

Temperatur der Lösung = 27,65° C,

Leitfähigkeit der Lösung bei dieser Temperatur = 0,01353, also Zellenkonstante = 0,01353 · 17,30,
= 0,2341.

2. L_x kompensiert durch 2,138 Ω,
L_s „ „ 2,136 Ω,
$X + L_x$ „ „ 18,66 Ω,
$16{,}4 + L_s$ „ „ 18,61 Ω,

also

$X = 16{,}45\,\Omega$,
Temperatur = 30,5° C,
Leitfähigkeit der Lösung = 0,01424,
also Zellenkonstante = 0,2342.

Zusammenfassung. Mit dem beschriebenen Galvanometer können Widerstände genauer als auf $^1/_2{}^0/_{00}$ gemessen werden, wenn ein Strom von 0,025 Amp. durch die Spulen fließt. Es würde jedoch keinerlei Schwierigkeiten machen, ein ungefähr viermal empfindlicheres Galvanometer zu bauen. Somit ist das Galvanometer sehr viel empfindlicher als ein gewöhnliches Telephon. Ein anderer Vorzug vor dem Telephon ist der, daß das Galvanometer Ausschläge nach beiden Seiten liefert, so daß ein genauer Nullpunkt festgelegt werden kann. Soviel bekannt ist, steht dies Galvanometer in bezug auf Empfindlichkeit dem von Hartmann & Braun gebauten Spiegelelektrodynamometer nach; während letzteres aber einen schweren Eisenschutz vor dem Einfluß äußerer Magnetfelder verlangt, wird das hier-beschriebene Galvanometer davon nicht beeinflußt. Unter diesem Gesichtspunkt ist dieses Galvanometer bequemer als ein Elektrodynamometer.

Herrn Prof. S. N. Bose gebührt mein Dank dafür, daß er mir alle Mittel für diese Arbeit zur Verfügung gestellt und mir mit wertvollen Vorschlägen geholfen hat. Ebenfalls danke ich Herrn R. L. De vom Chemistry Department, der der Arbeit ein lebhaftes Interesse entgegengebracht hat.

Physics Department, Dacca University, Indien, 13. Mai 1930.

Das Virial der Lorentzkräfte und der Strahlungsdruck.

Von **S. C. Kar** in Calcutta.

(Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Im nachfolgenden werde ich zunächst das Virial der Lorentzkräfte berechnen, alsdann zeigen, daß hieraus der Strahlungsdruck abgeleitet werden kann, genau wie beim Gas der Gasdruck.

A. Das Virial der Lorentzkräfte hat man offenbar zu schreiben wie

$$\iiint (xF_x + yF_y + zF_z)\,dV,$$

wo

$$F_x = \varrho\left[E_x + \left(H_z\frac{dy}{dt} - H_y\frac{dz}{dt}\right)\frac{1}{c}\right] \text{ usw.}$$

Die Umformung nimmt man nun sehr bequem in zwei Schritten vor wie folgt. Den aus den elektrischen Kräften herrührenden Anteil, nämlich $\iiint \varrho(xE_x + yE_y + zE_z)dV$, kann man mit Hilfe der Feldgleichungen auf die Form bringen:

$$\begin{aligned}
&\iint dS\cdot(lE_x + mE_y + nE_z)(xE_x + yE_y + zE_z)\\
-&\iint dS\cdot(lx + my + nz)\cdot\tfrac{1}{2}(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)\\
+&\iiint dV\cdot\tfrac{1}{2}(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)\\
-&\iiint dV\cdot\left[(xE_y - yE_x)\frac{\partial H_z}{c\,\partial t} + \cdots\right].
\end{aligned}$$

Der Beitrag der magnetischen Kräfte, nämlich

$$\iiint \frac{\varrho}{c}\left\{x\left(H_z\frac{dy}{dt} - H_y\frac{dz}{dt}\right) + \cdots\right\}dV,$$

läßt sich nach ähnlicher Behandlung schreiben:

$$\begin{aligned}
&\iint dS\cdot(lH_x + mH_y + nH_z)(xH_x + yH_y + zH_z)\\
-&\iint dS\cdot(lx + my + nz)\cdot\tfrac{1}{2}(H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)\\
+&\iiint dV\cdot\tfrac{1}{2}(H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)\\
-&\iiint dV\cdot\left[\left(x\frac{\partial E_y}{c\,\partial t} - y\frac{\partial E_x}{c\,\partial t}\right)H_z + \cdots\right].
\end{aligned}$$

Also ist das gesamte Virial:

$$= \int\int dS \cdot [(lE_x + mE_y + nE_z)(xE_x + yE_y + zE_z) + (lH_x + mH_y + nH_z)$$
$$\cdot (xH_x + yH_y + zH_z) - \tfrac{1}{2}(lx + my + nz)(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 + H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)]$$
$$+ \tfrac{1}{2}\int\int\int dV \cdot (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 + H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)$$
$$- \frac{\partial}{c\,\partial t}\int\int\int dV \cdot [x(E_y H_z - E_z H_y) + \cdots],$$

oder in bündiger, vektorieller Schreibart:

$$= \int\int dS \cdot [(nE)(rE) + (nH)(rH) - \tfrac{1}{2}(nr)(E^2 + H^2)]$$
$$+ \tfrac{1}{2}\int\int\int dV\,(E^2 + H^2) - \frac{\partial}{c\,\partial t}\int\int\int dV\,(r[EH]),$$

wo n die Einheitsnormale zu dS bedeutet. Bei stationären Vorgängen muß natürlich das letzte Glied wegfallen.

B. Wir wollen nun einen geschlossenen Raumteil betrachten, der von stationärer, isotroper, sogenannter schwarzer Strahlung erfüllt sei. Die Wände des betrachteten Raumes seien für die Strahlung vollkommen undurchlässig. Es seien daher noch die Strahlungsquellen, d. h. Elektronen darin enthalten — sie mögen an den Wänden anhaften.

Wir schreiben die mechanische Gleichung des Elektrons zunächst in der üblichen Gestalt auf:

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} = e\left\{E_x + \left(H_z \frac{dy}{dt} - H_y \frac{dz}{dt}\right)\frac{1}{c}\right\} \text{ usw.},$$

bemerken aber, daß sie hier eines Zusatzgliedes bedarf, damit die Wirkung der materiellen Wände berücksichtigt werden könne. Falls nun N die Anzahl der an der Begrenzung pro Flächeneinheit anhaftenden Elektronen bezeichnet, hat man demgemäß:

$$N m_0\, dS \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = Ne\, dS \cdot \left\{E_x + \left(H_z \frac{dy}{dt} - H_y \frac{dz}{dt}\right)\frac{1}{c}\right\} - p_{nx}\, dS \text{ usw.}$$

oder

$$\sigma_0\, dS \frac{d^2 x}{dt^2} = \varrho\, dV \cdot \left\{E_x + \left(H_z \frac{dy}{dt} - H_y \frac{dz}{dt}\right)\frac{1}{c}\right\} - p_{nx}\, dS \text{ usw.},$$

wo $p_{nx}dS$ usw. die Wirkung der Wände darstellen soll. Der Virialsatz lautet also nun

$$\tfrac{1}{2}\int\int\int dV\,(E^2+H^2)+\int\int dS\cdot[(nE)\,(rE)+(nH)\,(rH)-\tfrac{1}{2}(nr)\,(E^2+H^2)]$$
$$-\int\int dS\cdot\left[x\left(p_{nx}+\sigma_0\frac{d^2x}{dt^2}\right)+\cdots\right]=0.$$

Bei isotroper Strahlung dürfe man natürlich die gesamte durch die Flächenintegrale dargestellte Wirkung an der Grenze wie die eines normalen Druckes p auffassen. Somit hat man

$$\tfrac{1}{2}\int\int\int dV\,(E^2+H^2)=\int\int dS\cdot p\,(lx+my+nz),$$

woraus leicht folgt:

$p=\frac{1}{3}\cdot$ mittlere Energiedichte des Strahlungsfeldes.

Calcutta, University College of Science, 28. Mai 1930.

Zur Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren. II.

Von **Fritz Sauter**, zur Zeit in München.

(Eingegangen am 14. Juli 1930.)

In Fortführung einer früheren Untersuchung des Verfassers* über die Lösung von Diracgleichungen ohne Einführung spezieller Annahmen über die γ_ν werden die sich daraus ergebenden Verhältnisse bei den in ψ quadratischen Ausdrücken diskutiert.

§ 1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit* konnte der Verfasser eine Methode angeben, welche die Diracschen Gleichungen zu lösen gestattet, ohne eine spezielle Darstellungsart für die in diesen Gleichungen auftretenden Operatoren γ_ν zu benötigen. Letztere werden als eine Art höhere komplexe Einheiten aufgefaßt, die den Relationen

$$\gamma_\nu \gamma_\mu + \gamma_\mu \gamma_\nu = 2\delta_{\mu\nu} \tag{1}$$

genügen müssen; die Frage nach ihrer Natur bleibt hierbei vollkommen unberührt.

Wie in I ausgeführt wurde, läßt sich jede Diracgleichung durch den Ansatz: gesuchte Funktion ψ = Linearaggregat aus den 16 in I (2) angegebenen, voneinander linear unabhängigen Operatoren auf ein System von 16 von den γ_ν freien Differentialgleichungen für die 16 Koeffizienten im Ansatz für ψ zurückführen, durch deren Lösung man die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Problems gewinnt. Es zeigte sich hierbei, daß jede Lösung einer Diracgleichung Lösung bleibt, wenn man sie von rechts (bei der transponierten Gleichung von links) mit einem beliebigen konstanten Diracschen Operator** Γ multipliziert, der als Integrationskonstante der homogenen Diracgleichung aufzufassen ist***.

---

* F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803, 1930; im folgenden mit I zitiert.

** Wenn hier und im folgenden von einem beliebigen Operator gesprochen wird, so ist darunter eine Linearkombination aus den 16 voneinander linear unabhängigen Operatoren des in I gegebenen Systems (2) zu verstehen. Als seine Koeffizienten werden die 16 im Linearaggregat auftretenden willkürlichen Koeffizienten bezeichnet.

*** Das Auftreten von Γ hängt natürlich damit zusammen, daß bei der Lösung der 16 operatorfreien Gleichungen eine weitgehende Willkür in den hierbei auftretenden Integrationskonstanten besteht; die mehrfach unendliche Mannigfaltigkeit der in dieser Weise erhaltenen Lösungen läßt sich jedoch beim freien Elektron aus einer, beim Keplerproblem aus zwei Grundlösungen durch Multiplikation mit dem willkürlichen Operator Γ ableiten. (Die Grundlösungen wurden in I als wesentliche Lösungen bezeichnet.)

Die Überlegungen von I, die sich in der Hauptsache mit der Auffindung der Eigenwerte und Eigenfunktionen einer Diracgleichung befaßten, sind jedoch so lange als unvollständig zu betrachten, als sie nicht durch eine Untersuchung der Verhältnisse bei den in ψ quadratischen Größen, wie $\bar{\psi}\gamma_\nu\psi$ usw., ergänzt werden; sind es doch gerade diese Größen, die bei den meisten wellenmechanischen Problemen eine wichtige Rolle spielen (z. B. bei der Störungsrechnung, bei der Aufstellung von Auswahl- und Intensitätsregeln).

Die vorliegenden Ausführungen sollen sich daher mit diesen quadratischen Größen befassen. Es wird sich hierbei zeigen, daß die nach der in I angegebenen Methode gefundenen Lösungen ψ einer Diracgleichung noch eine bestimmte Bedingung erfüllen müssen, damit diese Größen physikalisch deutbar sind (§ 2, 3). Wie in § 4 gezeigt werden soll, läßt sich diese Bedingung stets durch eine geeignete Wahl der Integrationskonstanten Γ erfüllen. Hierbei wird sich ein bemerkenswerter Zusammenhang ergeben zwischen den ohne Spezialisierung der γ_ν gewonnenen Lösungen und jenen Lösungen, auf die man geführt wird, wenn man im Anschluß an Dirac für die γ_ν vierreihige Matrizen einführt (§ 5, 6).

§ 2. Um die Schwierigkeiten zu verstehen, die im Anschluß an die in I gegebene Lösungsmethode bei der Auswertung der in ψ quadratischen Größen auftreten, möge vorerst gezeigt werden, daß diese Größen nie c-Zahlen im Sinne Diracs sind, sondern stets Operatoren γ_ν enthalten.

Zum Beweis ist es vorteilhaft, den Begriff des Nulloperators einzuführen. Man gelangt zu ihm dadurch, daß man versucht, zu einem beliebig vorgegebenen Diracschen Operator γ einen zweiten, zu ihm „inversen" Operator γ^{-1} zu finden, der durch die Gleichung

$$\gamma\gamma^{-1} = \gamma^{-1}\gamma = 1 \tag{2}$$

definiert ist. Setzt man γ^{-1} allgemein an, so erhält man für seine 16 Koeffizienten wegen (2) ein inhomogenes System von 16 gewöhnlichen, linearen Gleichungen, das nur dann eine Auflösung besitzt, wenn seine Determinante, gebildet aus den Koeffizienten von γ, nicht verschwindet.

Ist diese Determinante jedoch gleich Null, so läßt sich das inhomogene Gleichungssystem nicht, wohl aber das entsprechende homogene Gleichungssystem lösen, also die Gleichung

$$\gamma\bar{\gamma} = \bar{\gamma}\gamma = 0. \tag{3}$$

Ein solcher Operator γ, für den (3), nicht aber (2) lösbar ist, der also keinen inversen Operator besitzt, soll „Nulloperator" genannt werden; $\bar{\gamma}$, der natürlich ebenfalls ein Nulloperator ist, soll als der γ zugeordnete Null-

operator bezeichnet werden. Man überzeugt sich leicht, daß das Produkt eines Nulloperators mit einem beliebigen Operator wieder einen Nulloperator darstellt.

Aus dem vorstehenden geht hervor, daß jede Lösung einer Diracgleichung mindestens einen Nulloperator als Faktor enthalten muß. Man betrachte z. B. den in I, Abschn. 8 behandelten Fall des Elektrons im feldfreien Raum; durch den Ansatz

$$\psi = u \exp \frac{2\pi i}{h} \sum_1^4 p_\nu x_\nu$$

erhält man für u die Gleichung $\gamma u = 0$ mit

$$\gamma = \sum_1^4 \gamma_\nu p_\nu + imc,$$

aus welcher folgt, daß γ ein Nulloperator und u der ihm zugeordnete Nulloperator sein muß. Die erste Bedingung führt auf die bekannte relativistische Beziehung zwischen den Impulsen p_ν.

Analog kann man bei einer beliebigen Diracgleichung folgern, daß ihre Lösung mindestens einen Nulloperator enthalten muß; denn jede solche Gleichung kann als Produkt zweier, die γ_ν enthaltender Ausdrücke aufgefaßt werden; soll dieses Produkt verschwinden, so müssen letztere mindestens je einen Nulloperator als Faktor enthalten. Außerdem kann man sich klar machen, daß diese Nulloperatoren konstant sein müssen; denn nach der Definition des Nulloperators muß eine bestimmte, aus seinen Koeffizienten gebildete Determinante verschwinden. Würde der Nulloperator nicht konstant sein, so müßte infolge des Kriteriums eine von den Koordinaten abhängige Determinante verschwinden und somit eine Beziehung zwischen den Koordinaten bestehen, was natürlich nicht möglich ist.

Bildet man nun ein Produkt von der Form $\bar{\psi}\gamma_\nu\psi$ oder $\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\varphi$, so folgt aus der Definition der Nulloperatoren, daß dieses Produkt nie eine reine Zahl (außer eventuell $= 0$) sein kann, sondern stets wieder einen (Null-)Operator enthalten muß, wie oben behauptet wurde.

§ 3. Daß das Auftreten der γ_ν in den quadratischen Ausdrücken die physikalische Deutung dieser Größen (als Komponenten des Strom- bzw. Momentenvektors usw.) erschwert, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Im Anschluß daran muß jedoch ausdrücklich bemerkt werden, daß man nun die Wellenfunktionen nicht auf 1, sondern nur auf einen konstanten Operator Γ_0 normieren kann:

$$\int \bar{\psi}\gamma_4\psi\, d\tau = \Gamma_0. \tag{4}$$

Γ_0 soll „Normierungsoperator" genannt werden; er enthält natürlich die in ψ und $\bar{\psi}$ auftretenden Nulloperatoren.

Will man diese Schwierigkeiten mit einem Schlage beseitigen, so sehe ich hierzu keinen anderen Weg als die Aufstellung des Postulats: „Die bisher unbestimmt gelassenen Integrationskonstanten Γ sind so zu wählen, daß alle quadratischen Ausdrücke den gleichen Bau aufweisen: Produkt aus einem konstanten, allen diesen Ausdrücken gemeinsamen Operator ($\sim$ Normierungsoperator Γ_0) mit einem operatorfreien, von den Koordinaten abhängigen Ausdruck". Es soll im nächsten Paragraphen gezeigt werden, daß dieses Postulat bei einem beliebigen Problem stets erfüllbar ist.

Hier möge vorerst gezeigt werden, wie sich bei Erfüllung des Postulats alle angeführten Schwierigkeiten beheben lassen. So schreiben sich z. B. die Ausdrücke $\bar{\psi}\gamma_\nu\psi$, die gewöhnlich als Komponenten des Stromvektors gedeutet werden, in der Form:

$$\bar{\psi}\gamma_\nu\psi = \Gamma_0 \cdot s_\nu, \tag{5}$$

wobei die s_ν reine Zahlen sind. Es liegt nun offenbar nichts im Wege, die s_ν an Stelle der $\bar{\psi}\gamma_\nu\psi$ als Stromkomponenten zu definieren, da sie ja ebenso wie die $\bar{\psi}\gamma_\nu\psi$ der Divergenzbedingung genügen. Analog steht es mit der Deutung der Momente $m_{\mu\nu}$ des Elektrons vermöge der Gleichung:

$$\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\psi = \Gamma_0 \cdot m_{\mu\nu}. \tag{6}$$

Die Normierung auf Grund von (4) ergibt wegen (5) offenbar

$$\int \bar{\psi}\gamma_4\psi\, d\tau = \Gamma_0 \int s_4\, d\tau = \Gamma_0, \tag{4a}$$

bzw.

$$\int s_4\, d\tau = 1. \tag{4b}$$

§ 4. In diesem Paragraphen soll der Beweis dafür nachgetragen werden, daß es durch geeignete Wahl der Integrationskonstanten Γ bei jedem Problem möglich ist, alle quadratischen Ausdrücke auf die Form: konstanter Operator Γ_0 mal operatorfreie Funktion der Koordinaten zu bringen.

Auf welche Weise dies erreicht werden kann, zeigt sich bei Betrachtung der Lösungen des Keplerproblems; denn bei diesem Problem ist die in § 3 gestellte Bedingung von vornherein erfüllt, wenn nur die Γ für alle Lösungen — bis auf eine multiplikativ hinzutretende reine Zahl — den gleichen Operator darstellen, der offenbar ohne Beschränkung der Allgemeinheit gleich 1 gesetzt werden kann. Die Lösungen dieses Problems wurden in I (12) und (12a) gegeben; charakteristisch ist das Auftreten der

beiden Nulloperatoren $(1 + i\gamma_1\gamma_2)$ und $(1 + \gamma_4)$, mit denen die Lösungen für ψ von rechts, für $\overline{\psi}$ von links zwangsläufig* multipliziert sind.

Bei der Bildung des Ausdrucks $\overline{\psi}\gamma\psi$, in dem γ irgendeinen beliebigen Diracschen Operator darstellen möge, erhält man daher ein Produkt von der Form

$$\overline{\Gamma}\,(1 + i\gamma_1\gamma_2)\,(1 + \gamma_4)\cdot\beta\,(1 + i\gamma_1\gamma_2)\,(1 + \gamma_4)\,\Gamma; \tag{7}$$

β bedeutet hierbei den Operator, der sich aus γ durch Multiplikation mit den von den Koordinaten abhängigen Bestandteilen von ψ und $\overline{\psi}$ ergibt. Man überzeugt sich leicht, daß (7) stets auf die Form:

$$\overline{\Gamma}\,(1 + i\gamma_1\gamma_2)\,(1 + \gamma_4)\,\Gamma\cdot b = \Gamma_0 b \tag{7a}$$

gebracht werden kann, wobei b eine reine Zahl und Γ_0 der Normierungsoperator ist. Schreibt man nämlich β allgemein als Linearaggregat aus den 16 Operatoren des Systems (2) in I an, so sieht man, daß von den 16 Gliedern 12 bei der Ausführung der Multiplikation wegen der Nulloperatoren verschwinden, während die restlichen Glieder mit den Operatoren 1, γ_4, $\gamma_1\gamma_2$, $\gamma_1\gamma_2\gamma_4$ zum Ausdruck (7a) führen; denn es gilt:

$$\left.\begin{aligned}\gamma_4\,(1 + \gamma_4) &= (1 + \gamma_4),\\ \gamma_1\gamma_2\,(1 + i\gamma_1\gamma_2) &= -i\,(1 + i\gamma_1\gamma_2).\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die vorstehende Darstellung zeigt den Weg zur Erfüllung der in § 3 gestellten Bedingung für ein beliebiges Problem. Schreibt man die Integrationskonstante Γ in der Form:

$$\Gamma = \delta\,(1 + i\gamma_1\gamma_2)\,(1 + \gamma_4) \tag{9}$$

mit dem beliebigen Operator δ, so wird sich genau wie beim Problem des Elektrons im Zentralfeld bei der Bildung der quadratischen Ausdrücke entsprechend (7) und (7a) das Produkt eines konstanten Operators mit einer operatorfreien Funktion der Koordinaten ergeben.

Der Ansatz (9) läßt sich noch insofern vereinfachen, als sich der allgemeine, 16gliedrige Ansatz für δ in (9) wegen (8) auf vier Glieder reduziert:

$$\Gamma = (a + b\gamma_1 + c\gamma_3 + d\gamma_1\gamma_3)\,(1 + i\gamma_1\gamma_2)\,(1 + \gamma_4); \tag{9a}$$

hierbei sind a, b, c, d konstante reine Zahlen.

Führt man (9a) in die Lösung ψ des Problems ein, so erhält man im Anschluß an jede Grundlösung des Problems vier physikalisch mögliche Lösungen, entsprechend den vier willkürlich wählbaren Größen in (9a); als physikalisch möglich wird hierbei eine Lösung bezeichnet, die dem obigen Postulat genügt. Man kann sich unschwer davon überzeugen, daß

* Die beiden Nulloperatoren bilden einen wesentlichen Bestandteil der Lösungen und dürfen daher nicht in die Integrationskonstante Γ hineingezogen werden.

diese vier Lösungen im allgemeinen durch Linearkombination aus zwei linear unabhängigen, in besonderen Fällen aus einer Lösung ableitbar sind, wenn man berücksichtigt, daß jede Grundlösung, die mit (9a) multipliziert werden soll, mindestens einen Nulloperator enthält, der diese Reduktion bewirkt.

Wendet man die Substitution (9a) beim Keplerproblem an, so zeigt sich natürlich, daß die drei Glieder mit b, c, d verschwinden und bloß das mit a übrigbleibt. Als physikalisch mögliche Lösungen erhält man daher die beiden, voneinander wesentlich verschiedenen Grundlösungen, die in I (12) angegeben worden sind.

Die Einführung von (9a) in die Lösung des freien Elektrons, das nur eine Grundlösung besitzt, ergibt zwei linear unabhängige, physikalisch mögliche Lösungen. Als Besonderheit möge hier angeführt werden, daß, sofern man sich bei der Bildung der quadratischen Größen auf die Komponenten des Stromvektors beschränkt, die Grundlösung bereits für sich die in § 3 gestellte Bedingung erfüllt. Erst ein Übergang zu den Momenten $m_{\mu\nu}$ bedingt hier die Einführung der Substitution (9a) und damit den Übergang von einem zu zwei Lösungssystemen.

Es besteht nun die Frage, ob man durch Anwendung des Ansatzes (9a) alle Möglichkeiten zur Erfüllung des Postulats erschöpft hat; man könnte annehmen, daß man bei Einführung eines anderen Ansatzes, z. B.

$$\Gamma = (a' + b'\gamma_4 + c'\gamma_3 + d'\gamma_4\gamma_3)(1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + \gamma_2) \qquad (9b)$$

wesentlich andere Lösungen und damit verschiedene Strom- und Momentenvektoren erhält. Nun ist jedoch stets der Operator (9b) aus (9a) durch rechtsseitige Multiplikation mit $(1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + \gamma_2)$ ableitbar, wobei sich dann die a' bis d' aus den a bis d durch Linearkombinationen ergeben; hierdurch wird keine wesentliche Änderung im System der möglichen Lösungen hervorgerufen.

§ 5. Auf Grund der Ausführungen des letzten Paragraphen braucht man, um die in § 3 gestellte Forderung über den Bau der in ψ quadratischen Formen von vornherein zu erfüllen, $\overline{\psi}$ nicht, wie es in I geschah, allgemein als Summe von 16 Gliedern, sondern kann es speziell in der Form:

$$\psi = (f_1 + f_2\gamma_1 + f_3\gamma_3 + f_4\gamma_1\gamma_3)(1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + \gamma_4) \qquad (10)$$

ansetzen, wobei die f_i operatorfreie, aus der Differentialgleichung noch zu bestimmende Funktionen sind. Wie am Schluß des letzten Paragraphen gezeigt wurde, kann (10) als allgemeinster Ansatz für ψ angesehen werden.

In I wurde im Anschluß an die Lösungen des Keplerproblems auf einen Zusammenhang dieser Lösungen mit denen hingewiesen, auf die

man bei Verwendung vierreihiger Matrizen an Stelle der γ_ν geführt wird. Mit dem z. B. von Sommerfeld* verwendeten Satz von Matrizen:

$$\gamma_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \gamma_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \gamma_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{vmatrix}, \gamma_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{11}$$

ergibt sich für das Produkt der beiden Nulloperatoren in (10) die Matrix

$$(1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + \gamma_4) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \tag{12}$$

und für ψ der Ausdruck

$$\psi = 4 \begin{vmatrix} 0 & -if_4 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & 0 & 0 \\ 0 & -if_2 & 0 & 0 \\ 0 & -if_3 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{13}$$

Diese vier Funktionen in der nicht verschwindenden Spalte von (13) entsprechen, wie in I angegeben wurde, gerade den vier Diracschen ψ-Funktionen, auf die man bei Durchrechnung des Problems auf Grund des Matrizenkalküls geführt wird.

Hier soll gezeigt werden, daß ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den beiden Lösungsmethoden stets besteht, der vollkommen unabhängig von der speziellen Wahl der Darstellungsart für die γ_ν ist. Durch die Ausführungen des § 4 wurde gezeigt, daß (10) als allgemeinster Ansatz für ψ anzusehen ist. Geht man mit diesem Ansatz in eine Diracgleichung

$$\left.\begin{aligned} \{p_1\gamma_1 + p_2\gamma_2 + p_3\gamma_3 + p_4\gamma_4 + imc\}\ \psi = 0, \\ \left(p_\nu = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^\nu} + \frac{e}{c}A_\nu\right) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

ein und faßt die Glieder mit gleichen Operatoren zusammen, so ergeben sich für die vier Funktionen f_i die vier operatorfreien Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} (p_1 - ip_2) f_1 - p_3 f_4 + (-p_4 + p_0) f_2 = 0, \\ (p_1 + ip_2) f_2 + p_3 f_3 + (p_4 + p_0) f_1 = 0, \\ (p_1 - ip_2) f_3 - p_3 f_2 + (p_4 + p_0) f_4 = 0, \\ (p_1 + ip_2) f_4 + p_3 f_1 + (-p_4 + p_0) f_3 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

unabhängig von der Bedeutung der γ_ν.

* A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Kap. II, § 10.

Das Gleichungssystem (15) zeigt den gleichen Bau wie ein System, das man aus (14) bei Verwendung des Matrizenkalküls erhält; es stimmt genau mit ihm überein, wenn man nur die f_i den vier Diracschen Funktionen in geeigneter Weise zuordnet. Man überzeugt sich sofort, daß man ebenfalls auf das Gleichungssystem (15) gelangt, wenn man die in (14) auftretenden γ_ν z. B. mit den Vierermatrizen in (11) identifiziert und

$$\psi_1 = -if_4, \quad \psi_2 = f_1, \quad \psi_3 = -f_2, \quad \psi_4 = -if_3 \tag{16}$$

setzt. Andere Matrizen als (11) würden nur eine andere Zuordnung der vier ψ_i zu den vier f_i bedingen.

§ 6. Dieses Ergebnis läßt sich also dahin zusammenfassen, daß die vier, im allgemeinen Ansatz (10) für ψ auftretenden Funktionen f_i bei der weiteren Durchrechnung genau den gleichen Rechenregeln folgen, als wenn sie — bei geeigneter Zuordnung — die vier Diracfunktionen darstellen würden und das Problem mit Hilfe vierreihiger Matrizen für die γ_ν durchgerechnet würde.

Man kann dieses Resultat bis zu einem gewissen Grade als Bestätigung dafür ansehen, daß die Einführung des Postulats des § 3 berechtigt und notwendig, sowie die Überlegungen des § 4, die zum Ansatz (10) führten, zwingend sind. Andererseits zeigt es sich, daß die Diracsche Methode der Verwendung vierreihiger Matrizen bereits als allgemeinste Methode angesehen werden kann, da sich ja die Lösungsmethode bei vollkommen unbestimmt gelassenen γ_ν stets auf die Diracsche zurückführen läßt.

Zum Schluß möchte ich kurz auf die Frage eingehen, ob es zweckmäßiger ist, ein wellenmechanisches Problem unter Wahrung der Allgemeinheit der γ_ν durchzurechnen oder unter Verwendung des Matrizenkalküls, mit anderen Worten, ob es vorteilhafter ist, die durch das Postulat in § 3 bedingte Substitution (9) bzw. (9a) für die Integrationskonstante erst am Schluß oder gleich bei Beginn der Rechnung einzuführen und somit vom Ansatz (10) auszugehen.

Für die letztere Methode könnte als Vorteil der Umstand angeführt werden, daß sie von vornherein nur mit Gleichungen arbeitet, die von den γ_ν frei sind. Andererseits muß berücksichtigt werden, daß die konsequente Verwendung dieser Methode nur den Umfang, keineswegs aber die Klarheit und Übersichtlichkeit der Durchrechnung eines Problems erhöht. Denn erstens muß an die Stelle einer Operatorgleichung ein System von vier operatorfreien Gleichungen, an die Stelle einer quadratischen Größe $\overline{\psi}\gamma\psi$ eine Summe aus vier Gliedern mit den vier Funktionen f_i von (10) gesetzt werden, die überdies keineswegs symmetrisch in den vier f_i gebaut

ist. Weiter sieht man einem solchen quadratischen Ausdruck in den vier f_ε nicht leicht an, ob er eine Komponente des Strom- oder Momentenvektors darstellt, während dies bei der Schreibweise $\overline{\psi}\gamma_\varepsilon\psi$ bzw. $\overline{\psi}\gamma_\mu\gamma_\varepsilon\psi$ ohne weiteres der Fall ist.

Solange insbesondere allgemeine Rechnungen, wie Störungsrechnungen oder Umformungen quadratischer Ausdrücke, durchgeführt werden, dürfte es sicherlich zur Erhöhung der Übersichtlichkeit und Einfachheit dienen, wenn man unter Wahrung der vollkommenen Allgemeinheit für die γ_ε und damit auch der vollkommenen Symmetrie in den Koordinaten vorgeht. Auch bei der Durchrechnung spezieller Probleme, bei denen es auf die Auffindung expliziter Ausdrücke für ψ ankommt, scheint es mir von Vorteil zu sein, allgemein, also nicht im Anschluß an (10) vorzugehen und erst nachträglich die Substitution (9) bzw. (9a) einzuführen*.

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

* Ich möchte übrigens hier erwähnen, daß es möglich ist, die Lösung des Keplerproblems nach einer etwas einfacheren Methode als in I zu finden, die sich aufs engste an die unter Verwendung des Matrizenkalküls bei Sommerfeld (l. c.) durchgeführte anschließt; sie ist der von G. Temple (Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 349, 1930) weitgehend analog, führt aber darüber hinaus auch auf die dort nicht angegebenen expliziten Ausdrücke für die Abhängigkeit von den Polarwinkeln.

Das Verhalten der Kernschwingungsbanden des Ammoniumradikals im Umlagerungsgebiet.

Von **Liselotte Wilberg** in Berlin-Frohnau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1930.)

Es wird das Ultrarotspektrum des Ammoniumchlorids von 0,80 bis 16,0 μ bei Zimmertemperatur und von 3,10 bis 16,0 μ bei ungefähr — 50° C gemessen; außerdem werden zwei Isochromaten bei $\lambda = 5{,}60\,\mu$ und $\lambda = 6{,}95\,\mu$ aufgenommen. Die Isochromaten ergeben eine plötzliche Änderung der Durchlässigkeit bei — 30,3° C. Bei den Isothermen lassen sich drei Gruppen von Banden unterscheiden: a) solche, deren Intensität sich bei tiefer Temperatur fast gar nicht ändert, b) solche, deren Intensität bei tiefer Temperatur beträchtlich zunimmt und c) solche, deren Intensität bei tiefer Temperatur wesentlich abnimmt. Es wird versucht, die Messungsergebnisse durch die Existenz zweier Quantenzustände des Ammoniumradikals zu erklären, indem man von den genannten drei Bandengruppen die erste *beiden* Zuständen, die zweite dem unteren, die dritte dem oberen Zustand zuschreibt.

Das von einer Anzahl von Beobachtern* festgestellte anomale Verhalten der spezifischen Wärme der Ammoniumhalogenide zwischen — 30 und — 50° C gab zu der Vermutung Veranlassung, daß diese Erscheinung hervorgerufen wird durch einen Übergang der Salze in einen anderen Zustand, der durch eine Umlagerung innerhalb des Ammoniumradikals bedingt wird. Eine Untersuchung der Kristallstruktur** oberhalb und unterhalb des Umwandlungsgebietes ergab jedoch keinen Unterschied. Messungen der ultraroten Absorption schienen geeignet, über die bisher nur bei thermischen Messungen beobachtete Erscheinung Aufschluß zu geben. Das Ultrarotspektrum der Ammoniumsalze war schon von Reinkober*** zwischen 1 und 17 μ bei Zimmertemperatur und auch bei tiefer Temperatur bis zur Temperatur der flüssigen Luft untersucht worden. Es hatte sich eine Verschiebung und ein Schärferwerden der von ihm dem NH_4-Radikal zugeschriebenen Banden bei 3,2, 5,8 und 7 μ mit sinkender Temperatur ergeben. Erneute Messungen von Hettner und Simon**** zeigten nun,

---

* R. Ewald, Dissertation Berlin, 1914; F. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 263, 1922; F. Simon und Cl. v. Simson, Naturwissensch. **14**, 880, 1926; F. Simon, Cl. von Simson und M. Ruhemann, ZS. f. phys. Chem. **129**, 3, 1927.

** F. Simon und Cl. von Simson, Die Naturwissensch. **14**, 880, 1926.

*** O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 318, 1920; **5**, 192, 1921.

**** G. Hettner und F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928.

daß diese Veränderungen hauptsächlich in dem Umlagerungsgebiet vor sich gehen, und die von ihnen bei bestimmten Wellenlängen aufgenommenen Isochromaten ergaben dann in der Tat einen dem Verhalten der spezifischen Wärme genau analogen Verlauf der Durchlässigkeit. Die Durchlässigkeit, als Funktion der Temperatur aufgetragen, verläuft mit sinkender Temperatur wenig ansteigend oder abfallend. Bei — 29 bis — 30° C setzt plötzlich ein steiler Anstieg oder Abfall ein, dessen Steilheit allmählich abnimmt, bis er in einen fast horizontal werdenden Kurvenverlauf übergeht. Die Kurve des Reflexionsvermögens des NH_4Cl, die Reinkober für das Temperaturgebiet von + 120 bis — 160° C aufgenommen hat, zeigt bei — 30° C kein der Durchlässigkeitskurve analoges Verhalten, wohl weil die Entfernung der Meßpunkte zur Auffindung dieser Anomalie zu groß war.

Da eine Umlagerung innerhalb des NH_4-Radikals das Auftreten oder Verschwinden von Linien erwarten läßt, waren noch weitere Messungen nötig, die sich über das gesamte kurzwellige Spektrum des NH_4Cl erstrecken mußten. Die vorliegende Arbeit wurde zu dem Zweck unternommen, die Messungen von Hettner und Simon mit noch größerer Genauigkeit durchzuführen, den Einfluß der Temperatur auch in den Spektralgebieten zu untersuchen, in denen bei Zimmertemperatur keine Absorptionsbanden auftreten, und auch das Spektralgebiet von 7,3 bis 16 μ in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen.

Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie bei Hettner und Simon, doch habe ich sie in einigen Punkten geändert.

Das Absorptionsrohr, in dem sich das die NH_4Cl-Schicht tragende Plättchen befand, war ähnlich konstruiert wie das von Hettner und Simon. Es wies jedoch insofern eine Verbesserung auf, als es erlaubte, die Intensität der einfallenden und der durchgelassenen Strahlung unmittelbar hintereinander zu messen, während bei Hettner und Simon jede für sich für den ganzen Spektralbereich bestimmt wurde. Dadurch, daß man die Intensitäten unmittelbar hintereinander mißt, eliminiert man Fehler, die durch eine nach einigen Stunden eingetretene Änderung des Wasserdampf- und Kohlendioxydgehaltes der Zimmerluft und eine mögliche Empfindlichkeitsänderung des Meßinstruments hervorgerufen werden können.

Dem Plättchen, das die zu untersuchende Salzschicht trug, lag in meiner Apparatur ein zweites Plättchen gegenüber, so daß sich die Schicht geschützt zwischen beiden befand, eine Anordnung, die auch Reinkober in seinen Untersuchungen angewendet hat, während die Schicht bei Hettner und Simon dem abkühlenden Gasstrom frei ausgesetzt war.

Zur Erzeugung der tiefen Temperatur wurde auch bei mir ein Strom gekühlten Gases von beiden Seiten gegen das Plättchenpaar geblasen. Ich verwendete jedoch nicht Wasserstoff als Kühlgas, sondern Luft, obwohl der Wasserstoff geeigneter ist. Da mir nur ein kleines Zimmer zur Verfügung stand, und bei dieser Methode die Vermischung des Kühlgases mit der Zimmerluft nicht zu vermeiden war, lag bei der Anwendung von Wasserstoff die Gefahr der Bildung von Knallgas sehr nahe, das, durch den glühenden Nernststift entzündet, zu einer Explosion hätte führen können.

Die Luft, die einer Bombe entnommen wurde, war zuweilen ziemlich feucht. Während der Vorversuche passierte es öfter, daß sich die Kühlschlange, die die Luft zu passieren hatte, mit Schnee verstopfte, und daß die Messung abgebrochen werden mußte. Die Luft durchströmte zwar, ehe sie in die Kühlschlange eintrat, zwei lange mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohre; indessen war ihre Strömungsgeschwindigkeit in den Trockenrohren zu groß, als daß durch das Phosphorpentoxyd allein eine hinreichende Trocknung der Luft hätte stattfinden können. Es war also erforderlich, da Schwefelsäure als Trockenmittel nicht in Frage kam, den noch nicht durch das P_2O_5 aufgenommenen Wasserdampf in einem etwas weiteren Rohr auszufrieren, ehe die Luft in die ziemlich enge Kühlschlange eintrat. Durch Einsetzen zweier U-förmiger Ausfrierrohre wurde dem geschilderten Mangel abgeholfen.

Die Apparatur. Als Empfangsinstrument wurde ein Mikroradiometer benutzt, das eine Empfindlichkeit von 1200 mm hatte, bezogen auf 1 m Skalenabstand und 1 m Abstand der Hefnerkerze.

Die spektrale Zerlegung der Strahlung geschah in einem der üblichen Spiegelprismenspektrometer mit Wadswortheinrichtung zur Erhaltung der Minimalablenkung. Bei den Messungen von 0,8 bis 7,2 μ erfolgte die spektrale Zerlegung der Strahlung durch ein 60°-Flußspatprisma, während in den Messungen von 7,2 bis 16 μ ein 60°-Steinsalzprisma benutzt wurde.

Als Strahlungsquelle diente ein Nernststift, der mit 1 Amp. brannte und von einer Akkumulatorenbatterie gespeist wurde.

Ein Hohlspiegel erzeugte ein reelles Bild des Nernststiftes. An diese Stelle wurde die zu untersuchende Schicht gebracht; sie befand sich in dem Absorptionsrohr, auf das später eingegangen wird. Nachdem die Strahlung das Absorptionsrohr passiert hatte, fiel sie auf einen zweiten Hohlspiegel, der den Nernststift auf den Eintrittsspalt des Spektrometers scharf abbildete. Die Strahlung wurde, nachdem sie das Spektrometer durchsetzt hatte, über einen Planspiegel auf einen Hohlspiegel reflektiert. Dieser Hohl-

spiegel bildete den Austrittsspalt des Spektrometers scharf auf das Thermoelement des Mikroradiometers ab.

Die Strahlung konnte durch eine Fallklappe unterbrochen werden, die sich zwischen dem ersten Hohlspiegel und dem Absorptionsrohr befand. In der Messungen von 0,8 bis 3,2 μ bestand sie aus dünnem Weißblech, während für das übrige Spektralgebiet eine Glasscheibe benutzt wurde.

Das Absorptionsrohr ist in Fig. 1 dargestellt, und zwar zeigt diese Figur einen Schnitt längs der Rohrachse. Das Absorptionsrohr war ein doppelwandiges Messingrohr von 7 cm Länge. Durch das Zuleitungsrohr *Z*, das ebenfalls aus Messing bestand, wurde dem Mantelrohr *Ma* an seinen Enden das Kühlgas zugeführt. Die gekühlte Luft durchspülte den ganzen Mantel und trat durch die Löcher *L*, die 1 mm Durchmesser hatten, in das Rohrinnere ein. In das Mantelrohr war ein Spulenkörper *Sp* aus Messing gut passend eingeschoben. Auf ihn aufgewickelt war der Platindraht des Widerstandsthermometers. Die Zuleitungsdrähte, die aus dünnem, mit Seide besponnenem und mit Schellack bezogenem Kupferdraht bestanden, wurden isoliert aus dem Spulenkörper herausgeführt; sie liefen an dem Mantelrohr innen entlang und wurden, ebenfalls isoliert, durch eines der noch zu besprechenden Enddiaphragmen aus dem Rohr geleitet. Auf der Innenfläche des Spulenkörpers drehte sich das Einsatzrohr *E*, in das das Trägerstück *T* eingeschraubt war. In einem Schlitz des inneren Mantelrohres lief der Hebel *H*, mit dem das Einsatzrohr um 180° gedreht werden konnte. Die Anschläge für den Hebel lagen auf dem horizontalen Durchmesser. Das Einsatzrohr besaß in seiner Mantelfläche zwei einander gegenüberliegende Löcher *l* von 8 mm Durchmesser, um dem Kühlgas Eintritt in das Rohrinnere zu verschaffen.

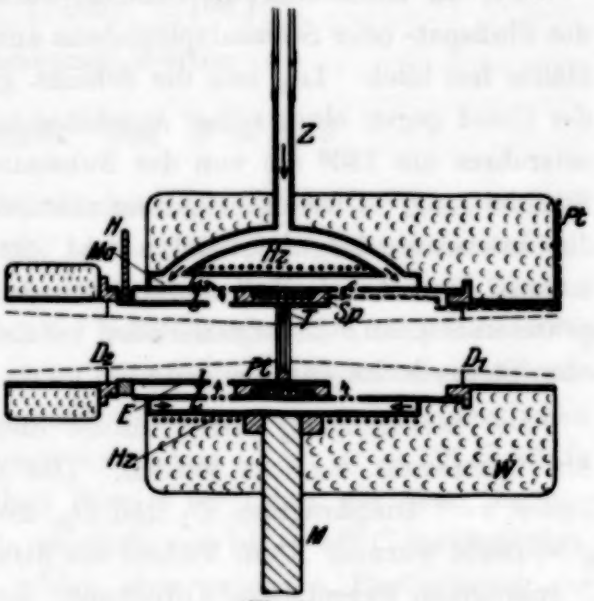


Fig. 1.

In das Trägerstück *T*, eine Kreisscheibe aus Messing, die das Einsatzrohr in zwei Teile schied, waren ein Rechteck von 8×12 qmm und von beiden Seiten ein Rahmen von 10×14 qmm Fläche eingefräst. Diese Rahmen dienten zur Aufnahme zweier Flußspatplättchen von 10×14 qmm Fläche

und 1 mm Stärke oder in den Messungen im Steinsalzgebiet — es wurde hier ein entsprechend anders bemessenes Trägerstück verwendet — zur Aufnahme zweier Steinsalzplättchen von gleicher Fläche, aber 2 mm Stärke. Die Plättchen, von denen das eine die zu untersuchende Schicht auf der Innenseite trug, während das andere die Schicht gegen den Luftstrom schützte, wurden mit Hilfe kleiner Kupferlaschen in den Rahmen gehalten. Zwischen beiden Plättchen befand sich eine 1 mm starke Luftschicht.

Die zu untersuchende Schicht wurde nur auf die eine Längshälfte des Flußspat- oder Steinsalzplättchens aufgebracht, während dessen andere Hälfte frei blieb. Lag nun die Schicht gerade im Strahlengang, während der Hebel gegen einen seiner Anschläge lag, so geriet beim Drehen des Einsatzrohres um 180° die von der Substanz freie Hälfte der Platte in den Strahlengang. Diese Einrichtung erlaubte es, innerhalb sehr kurzer Zeit die Intensität der einfallenden und der durchgelassenen Strahlung zu messen. Auf den Vorteil dieser Methode ist schon in der Einleitung hingewiesen worden. In beiden Fällen befand sich die gleiche Dicke Flußspat oder Steinsalz im Strahlengang.

Der Strahlengang verlief infolge dieser Anordnung nicht zentral im Absorptionsrohr, sondern seitlich. Das Absorptionsrohr hatte an seinen Enden zwei Diaphragmen D_1 und D_2, die auf das innere Mantelrohr aufgeschraubt wurden. Dem Verlauf des Strahlenganges angepaßt, hatten die Diaphragmen exzentrische Öffnungen, deren Größe so gewählt war, daß bei einem Minimum an Rohröffnung die Strahlung gerade passieren konnte.

Das äußere Mantelrohr war mit mehreren Lagen Asbestpapier bezogen; es trug die Heizwicklung *Hz*, auf deren Zweck noch eingegangen wird. Das Absorptionsrohr und das Luftzuleitungsrohr waren durch eine dicke Wattebewicklung thermisch isoliert.

Die zur Abkühlung der Schicht dienende Luft wurde einer mit einem Reduzierventil versehenen Bombe entnommen. Sie strömte durch zwei mit P_2O_5 beschickte Trockenrohre, passierte einen Strömungsgeschwindigkeitsmesser und strömte dann nacheinander durch zwei U-Rohre, auf deren Zweck bereits eingegangen wurde. Dann strich die Luft durch eine gläserne Kühlschlange. Die U-Rohre lagen innerhalb der Kühlschlange, so daß sie zusammen mit ihr in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewargefäß getaucht werden konnten. Durch einen Dewarheber, der mit dem Zuleitungsrohr des Absorptionsrohres durch ein Stückchen Gummischlauch verbunden war, wurde das gekühlte Gas dem Absorptionsrohr zugeleitet, das es durch die beiden Diaphragmen wieder verließ.

Die Eichung des Widerstandsthermometers geschah durch Bestimmung seines Widerstandes bei 0° C; zur Berechnung der Temperatur wurde die bis — 40° C geltende Formel*:

$$t_p = \frac{R_t - R_0}{R_0} \frac{100}{\frac{R_{100} - R_0}{R_0}}$$

mit der Korrektion

$$t = t_p + \delta\left[\left(\frac{t}{100}\right)^2 - \frac{t}{100}\right]$$

und den für reinstes Platin angegebenen Werten

$$\frac{R_{100} - R_0}{R_0} = 0{,}392 \quad \text{und} \quad \delta = 1{,}49$$

benutzt, obwohl sich die Isochromatenmessungen bis — 70° C erstreckten und die Isothermen zwischen — 46,7 bis — 50,2° C aufgenommen wurden. Es war aber aus den Isochromatenmessungen von Hettner und Simon bekannt, daß der Anstieg oder Abfall der Durchlässigkeit bei — 29 bis — 30° C einsetzt. Auf diesen Punkt, der noch im Bereich der Gültigkeit der quadratischen Formel liegt, kam es bei den Isochromatenmessungen im wesentlichen an. Der Verlauf der Durchlässigkeitskurve von — 40 bis — 70° C würde sich bei Benutzung einer kubischen Formel für t fast gar nicht ändern. Die Korrektion von t_p auf t wurde ebenfalls nur bis — 40° C durchgeführt. Für die Isothermenmessungen schien eine genauere Bestimmung der Temperatur nicht erforderlich.

Die Versuche. Die dünnen Schichten des Ammoniumchlorids habe ich wie Reinkober, Hettner und Simon durch Sublimation des Salzes erhalten. Bei der Herstellung der Schichten habe ich noch andere Verfahren als das der Sublimation probiert. Obschon sich diese Arbeit nicht mit der Untersuchung der anderen Halogenverbindungen des Ammoniums befaßt, möchte ich doch ein Verfahren angeben, das zur Herstellung dünner homogener Schichten von Ammoniumjodid und Ammoniumbromid brauchbar zu sein scheint. NH_4J ist in Äthylalkohol sehr leicht löslich; ich stellte eine heiße gesättigte alkoholische Lösung dieses Salzes her. Mittels eines Zerstäubers mit einer sehr engen Düse erzeugte ich einen feinen Nebelkegel, in den ich senkrecht zu seiner Achse in einer passend gewählten Entfernung einen Objektträger hielt. Der heiße Alkohol verdampfte sehr schnell, und auf dem Plättchen schlug sich eine dünne, ziemlich homogene Salzschicht nieder, die keine größeren Kristalle aufwies. Indem ich dieses

* F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

Verfahren wiederholte, konnte ich mehrere Schichten zu einer dickeren übereinanderlagern. Ich habe es auch versucht, dadurch, daß ich ganz fein pulverisiertes Salz auf die Platten stäubte, geeignete Schichten zu erhalten. Jedoch hafteten sie sehr schwer auf dem Flußspat und wurden zu dick.

Bei der Sublimation verfuhr ich folgendermaßen: ich hielt ein Flußspat- oder Steinsalzplättchen in den Dampf der erhitzten Substanz und wartete so lange, bis sich eine passende Schicht niedergeschlagen hatte. Bei genügend langsamer Verdampfungsgeschwindigkeit bildeten sich hinreichend homogene Schichten, die ich durch ein Mikroskop betrachtete. Wenn sie mir gleichmäßig genug erschienen, gelangten sie zur Verwendung. Es wurde darauf verzichtet, eine Wägung der Schicht vorzunehmen, da man daraus doch nicht auf die wahre Dicke der Schicht hätte schließen können. Das Flußspat- oder Steinsalzplättchen wurde nun mit der zu untersuchenden Schicht nach innen, d. h. dem Schutzplättchen zugewendet, in den Rahmen des Trägerstückes gelegt und mittels der Laschen befestigt. Dann wurden die Fugen zwischen Plättchen und Rahmen mit rotem Klebwachs verkittet. Nachdem die Plättchen im Trägerstück befestigt waren, wurde das Trägerstück im Einsatzrohr festgeschraubt, das Einsatzrohr in das Absorptionsrohr eingesetzt, der Hebel eingeschraubt und schließlich das Diaphragma wieder aufgesetzt. Dann wurde der Strahlengang im Rohr justiert, so daß das Bild des Nernststiftes in der Mitte einer Längshälfte der Platte lag. Darauf folgte dann eine oberflächliche Messung der Durchlässigkeit für den zu untersuchenden Spektralbereich. Erwies sich die Durchlässigkeit für den ganzen Bereich als geeignet, so wurden am nächsten Tage die Messungen mit dieser Schicht vorgenommen; sonst wurde eine neue Schicht hergestellt. Wie Hettner und Simon arbeitete ich ebenfalls nach zwei Verfahren. Bei dem einen, der Isothermenmethode, wurde die Durchlässigkeit der Schicht in einem Spektralbereich zunächst bei Zimmertemperatur gemessen. Es wurden für jede Wellenlänge je nach der Übereinstimmung drei bis sechs Ausschläge mit und ohne Schicht beobachtet. Aus diesen Ausschlägen wurde dann das Mittel genommen. Nachdem der Spektralbereich bei Zimmertemperatur durchgemessen war, was je nach seiner Länge drei bis vier Stunden dauerte, wurde noch ein Punkt zu Beginn der Messung kontrolliert. Dann konnte die Messung bei tiefer Temperatur erfolgen. Es wurde eine solche Strömungsgeschwindigkeit der Kühlluft eingestellt, daß die gewünschte Temperatur — bei der Isothermenmethode ungefähr — 50° C — nach ungefähr 20 Minuten erreicht wurde. Durch Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit an dem Reduzierventil wurde die Temperatur

auf $\pm {}^1/_2{}^0$ konstant gehalten. Vor und nach jedem Ausschlag wurde die Temperatur bestimmt; aus allen Temperaturen wurde dann das Mittel genommen, das als die Temperatur der Isotherme angesehen wurde. Am Ende der Meßreihe wurde wieder eine Kontrollmessung für ihren Anfang gemacht. Dann wurde die Kühlschlange aus der flüssigen Luft genommen und die Heizung eingeschaltet. Nach ungefähr 20 Minuten wurde die Zimmertemperatur wieder erreicht. Bei dem Übergang von der tiefen Temperatur zur Zimmertemperatur durfte man mit der Strömungsgeschwindigkeit eine untere Grenze nicht unterschreiten, um das Eindringen von Zimmerluft in das Rohr und damit ein Beschlagen der Plättchen zu verhindern; das war übrigens allgemein bei der Wahl der Strömungsgeschwindigkeit zu beachten. Die Messung eines Spektralbereiches mit etwa 20 Meßpunkten bei tiefer Temperatur erforderte ungefähr 1 cm^3 Kühlluft pro Stunde Versuchsdauer und 4 bis 5 Liter flüssige Luft; sie dauerte 4 bis 5 Stunden. Bei der Isothermenmethode wurde der Einfluß der Temperatur auf die Durchlässigkeit der Ammoniumchloridschicht für einen Spektralbereich festgestellt. Bestand für eine Wellenlänge dieses Bereiches ein hinreichend großer Unterschied zwischen der Durchlässigkeit bei Zimmertemperatur und bei tiefer Temperatur, so wurde diese Wellenlänge dem zweiten Verfahren, der Isochromatenmethode, unterworfen.

Bei konstanter Spektrometereinstellung wurde die Durchlässigkeit einer Schicht als Funktion der Temperatur einmal bei sinkender und daran anschließend bei steigender Temperatur gemessen. Hier wurde infolge der Veränderlichkeit der Temperatur nur je ein Ausschlag gemessen; die Meßpunkte wurden aber hinreichend dicht genommen. Der langsame Übergang von der höheren zur tieferen Temperatur wurde durch gleichzeitiges Heizen während des Abkühlens, und umgekehrt wurde der Übergang von der tiefen zur höheren Temperatur durch gleichzeitiges Abkühlen während des Heizens erreicht.

Die Ergebnisse. Ich gehe zunächst auf die Ergebnisse der Isothermenmessungen ein. In den folgenden Fig. 2 und 3 ist als Abszisse die Wellenlänge in μ, als Ordinate die Durchlässigkeit der NH_4Cl-Schicht in Prozenten der einfallenden Strahlung aufgetragen. Die Mittelpunkte der leeren Kreise geben die Meßpunkte bei Zimmertemperatur, die der vollen Kreise geben die Meßpunkte bei tiefer Temperatur wieder; d. h. die Mittelwerte aus drei bis sechs Messungen. Im allgemeinen wurden die Meßpunkte so eng genommen, daß immer mindestens ein Meßpunkt auf die spektrale Spaltbreite entfiel. Der von einem Spalt bedeckte Spektralbereich ist immer unter den Kurven angegeben.

Zu allen Isothermenmessungen ist folgendes zu bemerken: An frisch hergestellten Schichten beobachtete ich immer, daß ihre Durchlässigkeit am Tage nach der Herstellung etwas abgenommen hatte; diese Abnahme erfolgte in geringerem Maße auch an den folgenden Tagen. Es mußten also beide Isothermen an demselben Tage gemessen werden, und es war daher nicht möglich, mehr als 40 Meßpunkte, für jede Isotherme 20, aufzunehmen. Diese Tatsache und die Notwendigkeit, die Spaltbreiten zu variieren, sind der Grund dafür, daß nicht größere Spektralbereiche aufgenommen werden konnten. Daraus folgt der Nachteil, daß selbst Spektralbereiche, in denen die Durchlässigkeit des NH_4Cl das Messen mit derselben Schichtdicke möglich, ja wünschenswert gemacht hätte, mit Schichten verschiedener Dicke gemessen wurden. Denn erstens blieb, wie schon bemerkt wurde, die Durchlässigkeit der Schicht nicht konstant und zweitens wurde in zwei Fällen beobachtet, daß am Tage nach der Messung bei tiefer Temperatur Veränderungen mit der Schicht vor sich gegangen waren, derart, daß sie aus kleinen Kristallhäufchen von ungefähr 0,02 bis 0,06 mm Durchmesser und ungefähr 0,02 mm Abstand bestand, während sie unmittelbar nach der Messung noch ganz normal war. Es mußte also häufig eine neue Schicht hergestellt werden, wobei es nicht immer gelang, die Schichtdicke zu reproduzieren; es wurde mehr Wert darauf gelegt, eine homogene Schicht zu erhalten. Fig. 4 gibt eine zusammenhängende Übersicht über das gesamte Spektrum bei Zimmertemperatur und bei tiefer Temperatur wieder, die durch eine rechnerische Reduktion aller Kurven auf eine Kurve normaler Schichtdicke erhalten wurde, und auf die am Schluß der Besprechung der Isothermenmessungen eingegangen wird. Es war ferner nicht möglich, bei allen Isothermen dieselbe Temperatur einzuhalten. Die bei hoher Temperatur sind bei der jeweiligen Zimmertemperatur aufgenommen worden; die Temperaturen der anderen Isothermen liegen zwischen — 46,7 und — 50,2° C. Die Kurven können aber in bezug auf die Temperatur als vergleichbar angesehen werden, da in diesem Temperaturgebiet $\pm$ 5° keine Änderung der Kurvengestalt bewirken.

Der Spektralbereich von 0,8 μ bis zum Abfall zur ersten Absorptionsbande, der hier nicht wiedergegeben wird, weil er kein besonderes Interesse bietet, ist nur bei Zimmertemperatur untersucht worden, und zwar aus folgendem Grunde: bei der Untersuchung der Durchlässigkeit bei tiefer Temperatur entstanden Schwankungen der Ausschläge von 5 bis 10%. Da diese Schwankungen auch auftraten, wenn sich die Schicht nicht im Strahlengang befand, konnten sie nicht durch die Schicht hervorgerufen werden. Es wurden dann bei wesentlich größeren Wellenlängen, nämlich

ungefähr bei 3 μ, Messungen der Ausschläge bei tiefer Temperatur vorgenommen; sie zeigten nur die zulässigen Abweichungen. Es war also bemerkenswert, daß die Schwankungen nur bei kurzen Wellenlängen und nur bei tiefer Temperatur auftraten. Das schien im folgenden seinen Grund zu haben: da während der Messung dieses Spektralbereiches im Sommer die Zimmerluft ziemlich feucht war, bildeten sich da, wo die Kühlluft aus den Diaphragmen austrat und mit der Zimmerluft in Berührung kam, starke Nebelkegel, die infolge der Inkonstanz des zugeblasenen Luftstroms auch nicht ganz konstant waren. Es ist nun anzunehmen, daß an den Nebelteilchen eine Streuung der Strahlung erfolgte, die bald mehr, bald weniger stark war, und die sich, da sie der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, bei 0,8 μ viel stärker bemerkbar machen mußte als bei 3,2 μ. Infolge der wechselnden Streuung gelangte bald mehr, bald weniger Strahlung zur Messung.

Das anschließende Kurvenstück der Fig. 2a stellt die erste Absorptionsbande des Ammoniumchlorids dar, deren Minimum Reinkober bei 3,2 μ fand. Ich habe mit einer spektralen Spaltbreite, die kleiner als die Hälfte der von Reinkober benutzten war, das Minimum in zwei Minima bei 3,22 und bei 3,32 μ aufgelöst, von denen das kurzwelligere das intensivere ist. Die Bande zeigt bei tiefer Temperatur eine kleine Verringerung ihrer Breite; außerdem verschiebt sich das kurzwelligere Minimum von 3,22 nach 3,24 μ, während das zweite von 3,32 nach 3,30 μ rückt. Das kleine Minimum bei 3,50 μ, das die Isotherme bei Zimmertemperatur aufweist, geht bei tiefer Temperatur in ein kleines Miniumm bei 3,54 μ über. Der Temperatureinfluß ist bei dieser kurzwelligsten der drei großen Absorptionsbanden am geringsten, weswegen auch an ihr keine Isochromatenbeobachtungen vorgenommen wurden.

Im folgenden Spektralbereich (Fig. 2b) steigt die Durchlässigkeit an; die Isotherme bei tiefer Temperatur verläuft oberhalb der bei Zimmertemperatur.

Ein stärkerer Einfluß der Temperatur macht sich erst wieder in dem nächsten Kurvenstück (Fig. 2c) bemerkbar. Es enthält das bereits bekannte Minimum bei 4,25 μ und ein neues bei 4,45 μ. Beide Minima erfahren eine Verschiebung um 0,02 μ nach längeren Wellen.

Das nächste kleine Minimum (Fig. 2d), das bei Zimmertemperatur bei 4,95 μ liegt, erscheint bei tiefer Temperatur um 0,15 μ nach kleineren Wellenlängen verschoben.

Eine Verschiebung in diesem Sinne erleidet auch das Minimum der zweiten großen Bande (Fig. 2e), das ich in Übereinstimmung mit Reinkober,

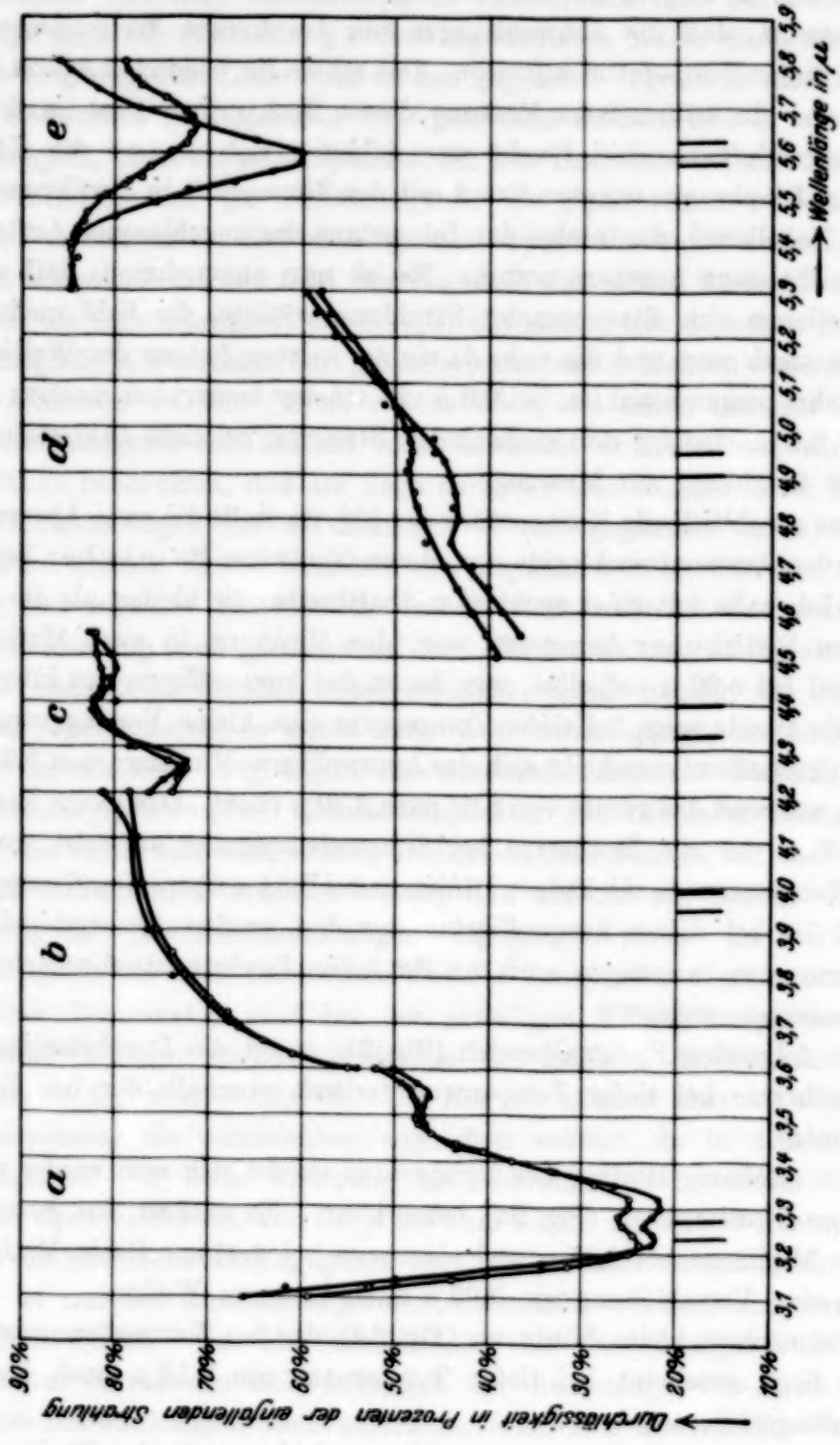

a
b
c
d
e
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
Durchlässigkeit in Prozenten der auffallenden Strahlung
3,1 3,2 3,3 3,4 3,5 3,6 3,7 3,8 3,9 4,0 4,1 4,2 4,3 4,4 4,5 4,6 4,7 4,8 4,9 5,0 5,1 5,2 5,3 5,4 5,5 5,6 5,7 5,8 5,9
Wellenlänge in μ

Fig. 2.

Hettner und Simon bei Zimmertemperatur bei 5,66 μ gefunden habe. Dieses Minimum liegt bei tiefer Temperatur, bei der die Bande schärfer wird, bei 5,60 μ, wohin sich auch bei Reinkobers Reflexionsmessungen das Reflexionsmaximum verschob. Hettner und Simon fanden eine größere Verschiebung in demselben Sinne.

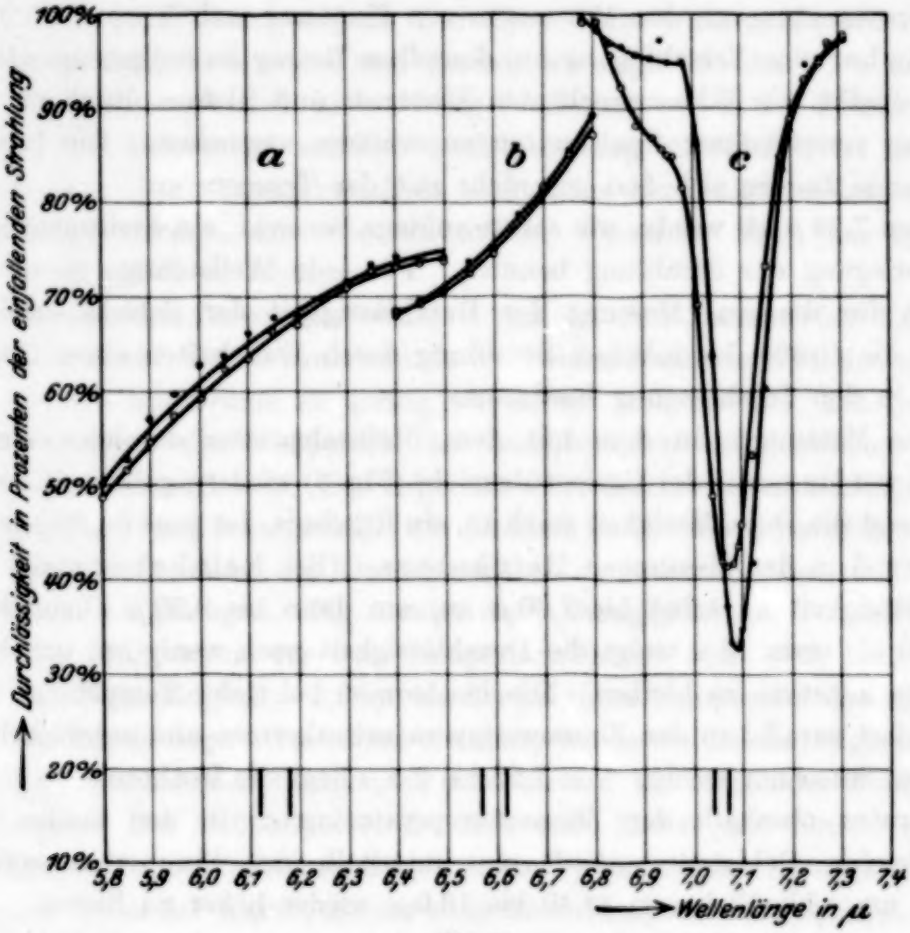


Fig. 3.

Zwischen dieser und der nächsten Bande liegt ein Gebiet steigender Durchlässigkeit (Fig. 3a und 3b), in dem die Isothermen bei tiefer Temperatur wenig oberhalb der Isothermen bei Zimmertemperatur liegen.

Fig. 3c stellt die 7 μ-Bande dar. In ihrem Abfall tritt ihre starke Unsymmetrie zutage. Die Bande wird bei tiefer Temperatur ebenfalls schärfer. Die beiden Isothermen schneiden sich bei 7,06 μ. Auf der kurzwelligen Seite findet bei tiefer Temperatur eine starke Zunahme der Durchlässigkeit statt, die sich auch in dem unsymmetrischen Abfall deutlich zeigt. Der endgültige Abfall, der bei Zimmertemperatur bei 6,96 μ liegt,

erfolgt bei tiefer Temperatur bei 6,98 μ. Dieses Ergebnis, soweit es den ersten Abfall betrifft, kann man aus den Messungen von Hettner und Simon nicht entnehmen, da dort die Kurven erst von 6,90 μ und bei tiefer Temperatur von 6,95 μ an aufgenommen wurden, und die Meßpunkte nicht so eng liegen. Das Bandenminimum, das bei Zimmertemperatur bei 7,07 μ liegt, erfährt bei tiefer Temperatur eine Verschiebung nach 7,09 μ in Übereinstimmung mit den Messungen von Hettner und Simon, während Reinkober eine Verschiebung um denselben Betrag im entgegengesetzten Sinne angibt, ein Widerspruch, den Hettner und Simon durch die Benutzung verschiedener Spaltbreiten zu erklären versuchen. Die Ränder der Bande ändern sich fast gar nicht mit der Temperatur.

Von 7,22 μ ab wurde, wie schon anfangs bemerkt, ein Steinsalzprisma zur Zerlegung der Strahlung benutzt. Für jede Wellenlänge dieses Bereiches, für die eine Messung der Durchlässigkeit der Schicht erfolgte, wurde die Größe der falschen Strahlung durch Einschalten einer Quarzplatte in den Strahlengang bestimmt.

Die Messungen in dem mit dem Steinsalzprisma durchgemessenen Gebiet werden nur in der Gesamtübersicht (Fig. 4) wiedergegeben. Bis etwa 10 μ steigt die Durchlässigkeit stark an, ein Ergebnis, das ganz im Gegensatz steht zu dem der Messungen Reinkobers. (Bei Reinkober steigt die Durchlässigkeit zunächst bis 7,60 μ an, um dann bis 9,80 μ abzufallen.) Von 10 bis etwa 13 μ steigt die Durchlässigkeit noch wenig an, um dann bis 16 μ konstant zu bleiben. Die Isothermen bei tiefer Temperatur verlaufen fast parallel zu den Zimmertemperaturisothermen und unterscheiden sich von ihnen nur wenig. Von 7,22 bis 9,5 μ liegt die Isotherme bei tiefer Temperatur oberhalb der Zimmertemperaturkurve; in den beiden anschließenden Gebieten verläuft sie unterhalb der Zimmertemperaturkurve, um schließlich von 14,40 bis 16,0 μ wieder höher zu liegen.

In dem ganzen mit dem Steinsalzprisma untersuchten Gebiet liegt keine Absorptionsbande mehr, wie man auch aus den Reflexionsmessungen von Reinkober vermuten kann.

Fig. 4 gibt die schon erwähnte Übersicht über das Spektrum bei Zimmertemperatur und bei tiefer Temperatur wieder. Die Schichtdicke, die der Messung der 5 μ-Bande (Fig. 2e) zugrunde lag, erwies sich als die günstigste Normalschichtdicke. Es wurde das Absorptionsgesetz als gültig angenommen, und dementsprechend wurden für die Normalschichtkurve und z. B. für die sich nach kurzen Wellenlängen anschließende Kurve die Verhältnisse der Logarithmen der Durchlässigkeit für die Isothermen bei Zimmertemperatur und für die bei tiefer Temperatur in dem Anschluß-

punkt 5,30 μ bestimmt. Mit dem Mittel aus diesen Logarithmenquotienten, die wenig voneinander abwichen, wurden beide Isothermen der Anschlußkurve umgerechnet, indem die Durchlässigkeiten mit dem Mittelwert potenziert wurden. Hatten die aneinander anzuschließenden Kurven nicht nur einen Punkt gemeinsam, sondern überlappten sie sich in einem größeren Bereich, dann wurden mehrere Wellenlängen dieses Bereiches zur Bildung des Mittelwertes herangezogen. Auf diese Weise wurden alle Kurven auf die Normalschicht bezogen und aneinander angeschlossen. Da das Absorptionsgesetz sicherlich nicht streng erfüllt ist, weil in der Schicht nicht nur wahre Absorption, sondern auch Streuung stattfindet, ist das hier angegebene Umrechnungsverfahren nicht ganz berechtigt; es ist nur eingeschlagen worden, um eine einheitliche Übersicht über das gesamte Spektrum geben zu können.

Isochromatenmessungen wurden nur an den Banden bei 5,66 und 7,06 μ gemacht, da die Unterschiede der beiden Isothermen an den anderen Stellen des Spektrums zu gering waren, als daß sich bei den größeren Schwankungen der Meßpunkte der Isochromaten ein deutlicher Effekt hätte nachweisen lassen. Die Ergebnisse der Isochromatenmessungen sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt; als Abszisse ist die Temperatur in Celsiusgraden, als Ordinate die Durchlässigkeit in Prozenten der einfallenden Strahlung aufgetragen. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Temperatur für den Temperaturbereich von $+15$ bis -72^0 C und die Wellenlänge $\lambda = 5{,}60\ \mu$, bei der bei tiefer Temperatur das Minimum der 5 μ-Bande liegt. Wie schon erwähnt, wurde die Durchlässigkeitskurve einmal bei sinkender Temperatur und hierauf bei steigender Temperatur gemessen.. Die Meßpunkte sind durch volle Kreise und Kreuze gekennzeichnet. Beide Meßreihen zeigen keine systematische Abweichung voneinander. Bei der Kurve, die der steigenden Temperatur entspricht, scheint der Abfall bei einer um etwa 2^0 höheren Temperatur stattzufinden als bei der Kurve, die bei sinkender Temperatur aufgenommen wurde. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Temperatur der Schicht hinter der des Widerstandsthermometers etwas zurückbleibt, so daß sie bei sinkender Temperatur zu niedrig, bei steigender zu hoch gemessen wird. Da der Knickpunkt durch die beiden Meßreihen in ein Intervall von höchstens etwa 2^0 eingeschlossen wird, ist anzunehmen, daß das Mittel aus beiden Meßreihen bis auf $\pm 1^0$ stimmt und diese Tatsache, die ich an allen Isochromatenmessungen festgestellt habe, keinen wesentlichen Fehler bei der Festlegung des Umwandlungspunktes verursacht. (Die unten zu besprechende andere Isochromate zeigt, daß die Temperaturmessung noch

wesentlich genauer war.) Beide Meßreihen wurden in der Weise gemittelt, daß die „Punkte" einer jeden geradlinig miteinander verbunden und die so erhaltenen Kurvenzüge im allgemeinen Grad für Grad und in einem Intervall um — 30° C alle 0,3° gemittelt wurden. In Fig. 5 ist eine glatte

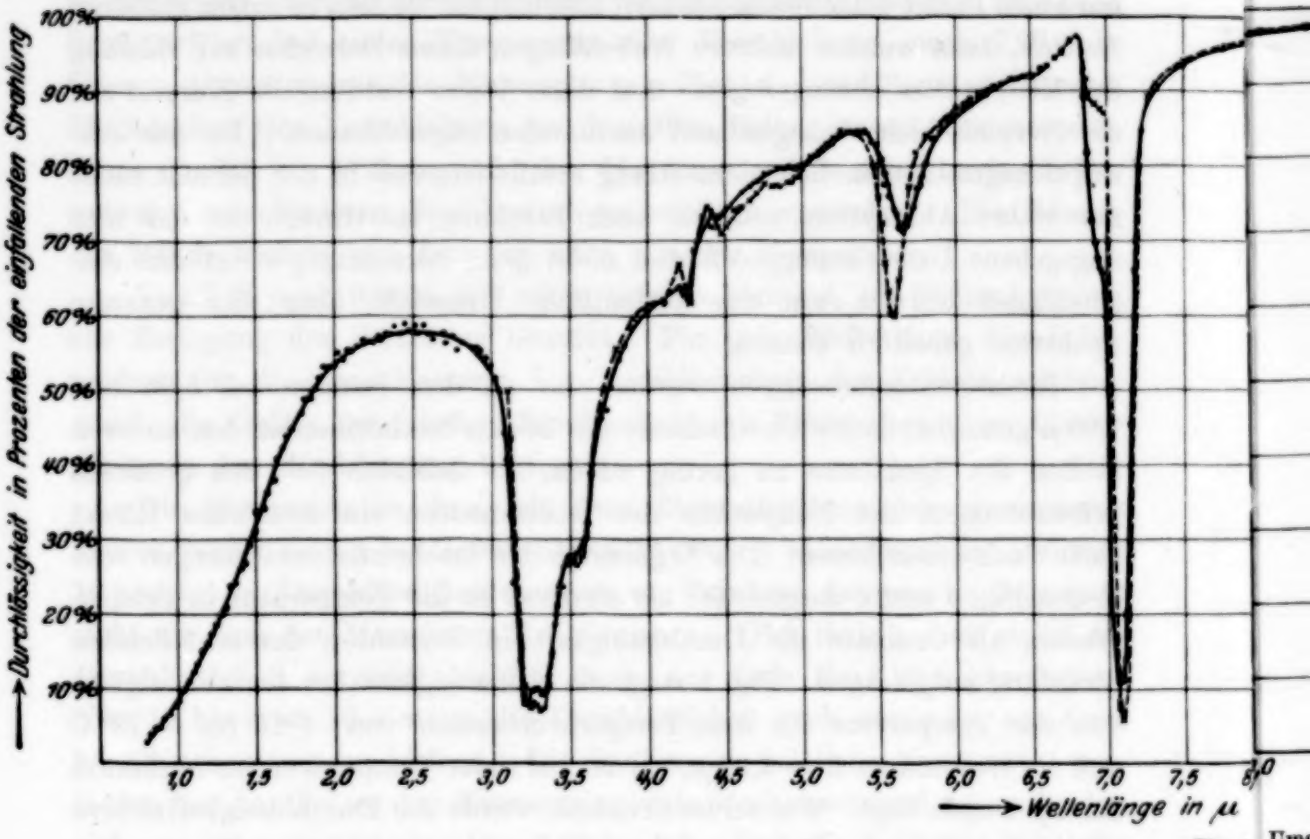


Fig. 4. Um
Die ausgezogene Kurve (●) entspricht Zimmertemperatur. Die

Kurve gezeichnet, die zwischen den so berechneten Punkten vermittelt. Die Durchlässigkeit der Schicht nimmt zunächst etwas ab, bis sie gegen — 30° C wenig steigt; bei — 30,3° C setzt ein starker Abfall der Durchlässigkeit ein, entsprechend dem Ergebnis der Isothermenmessung. Allmählich wird der Kurvenverlauf flacher. Das Flacherwerden beginnt schon bei höher liegenden Temperaturen, als es bei der von Hettner und Simon gemessenen Isochromate $\lambda = 5{,}55\,\mu$ der Fall ist. Der Betrag des Abfalls, es sind für das Intervall von + 15 bis — 50° C ungefähr 10%, ist fast gleich der Differenz der Durchlässigkeiten, die bei $\lambda = 5{,}60\,\mu$ zwischen beiden Isothermen 14% beträgt. Die Isochromatenmessungen wurden nicht an derselben Schicht gemacht, die der Isothermenmessung zugrunde lag; jedoch waren die benutzten Schichtdicken in beiden Fällen fast die gleichen.

Fig. 6 stellt die Isochromate $\lambda = 6{,}95\,\mu$ dar für den Bereich von $+18$ bis -65^0 C. Für diese Kurve wurden zwei Paare von Meßreihen aufgenommen, die um einen Tag auseinander lagen. Es entsprechen leere Kreise und Kreuze dem einen, volle Kreise und Sterne dem späteren Paar.

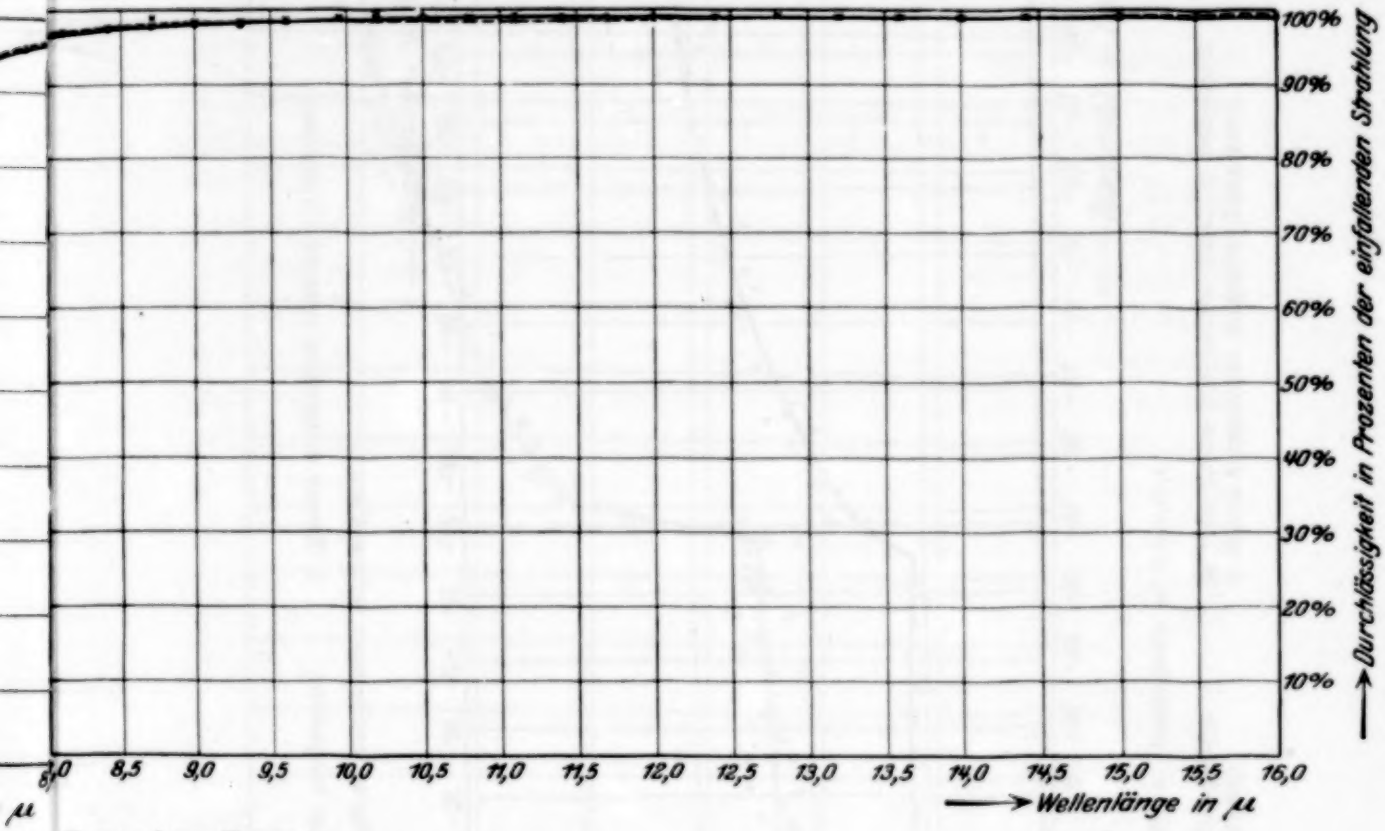


Fig. 4. Umgerechnete Kurven.
ratur. Die gestrichelte Kurve (×) entspricht tiefer Temperatur.

Die Tatsache, daß die Durchlässigkeit einer Schicht mit der Zeit gewöhnlich etwas abnahm, war hier nicht merklich, denn die „Punkte" des zweiten Paares liegen nicht systematisch unter denen des ersten. Auch an diesen Messungen ist zu bemerken, daß bei beiden Paaren von Meßreihen diejenigen, die bei steigender Temperatur aufgenommen wurden, den Anstieg bei einer um höchstens etwa 1^0 höheren Temperatur aufweisen, so daß daraus ein Fehler von $\pm \frac{1}{4}^0$ für den Umwandlungspunkt zu schätzen ist. Die in der Figur ausgezogene Kurve ist folgendermaßen erhalten worden: es wurden die entsprechenden Meßreihen beider Paare für sich aufgetragen und im allgemeinen Grad für Grad, in einem Intervall um -30^0 C alle $0{,}3^0$ gemittelt. Dann wurden diese Mittelwertskurven, von denen die eine sinkender, die andere steigender Temperatur entsprach, gemeinsam aufgetragen und ebenso gemittelt. Durch diese Punkte wurde dann die wahr-

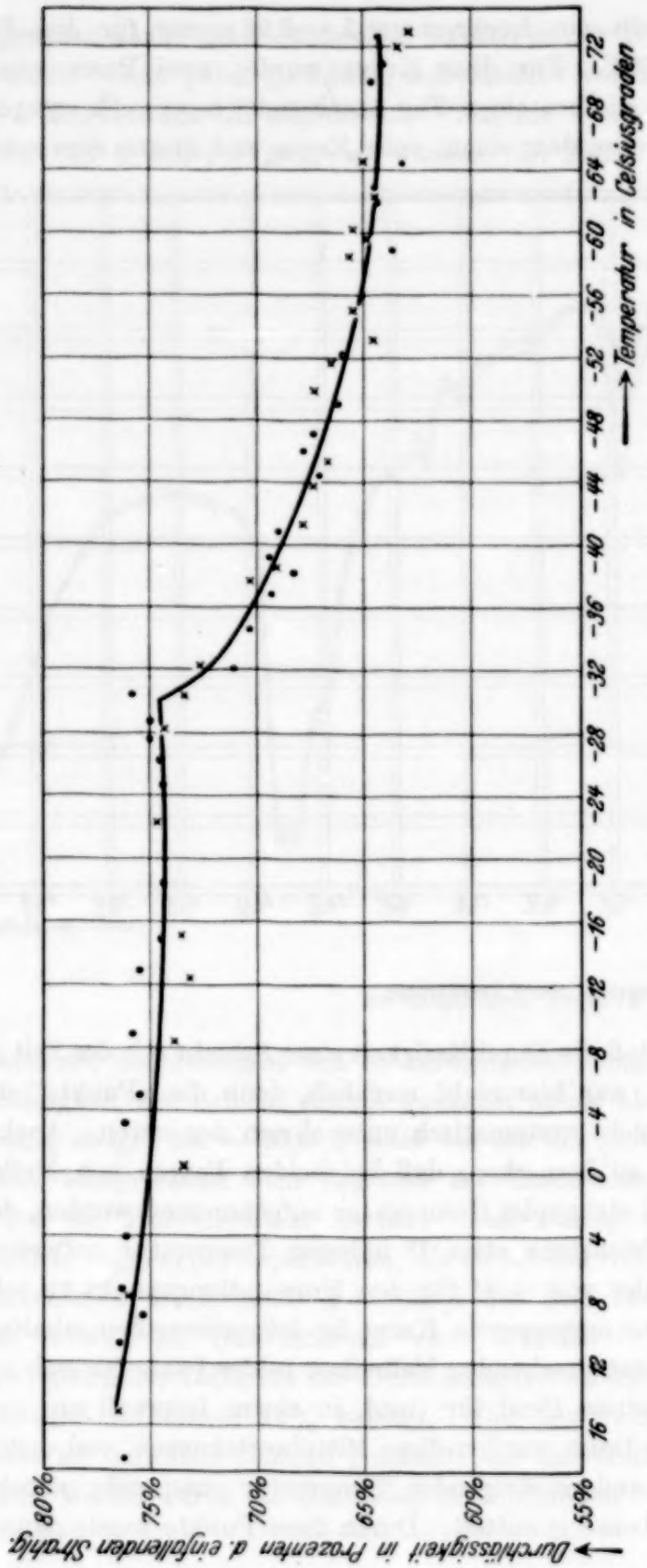


Fig. 5. Isochromate bei $\lambda = 5{,}60\,\mu$.

● Volle Kreise entsprechen sinkender Temperatur. × Kreuze entsprechen steigender Temperatur.

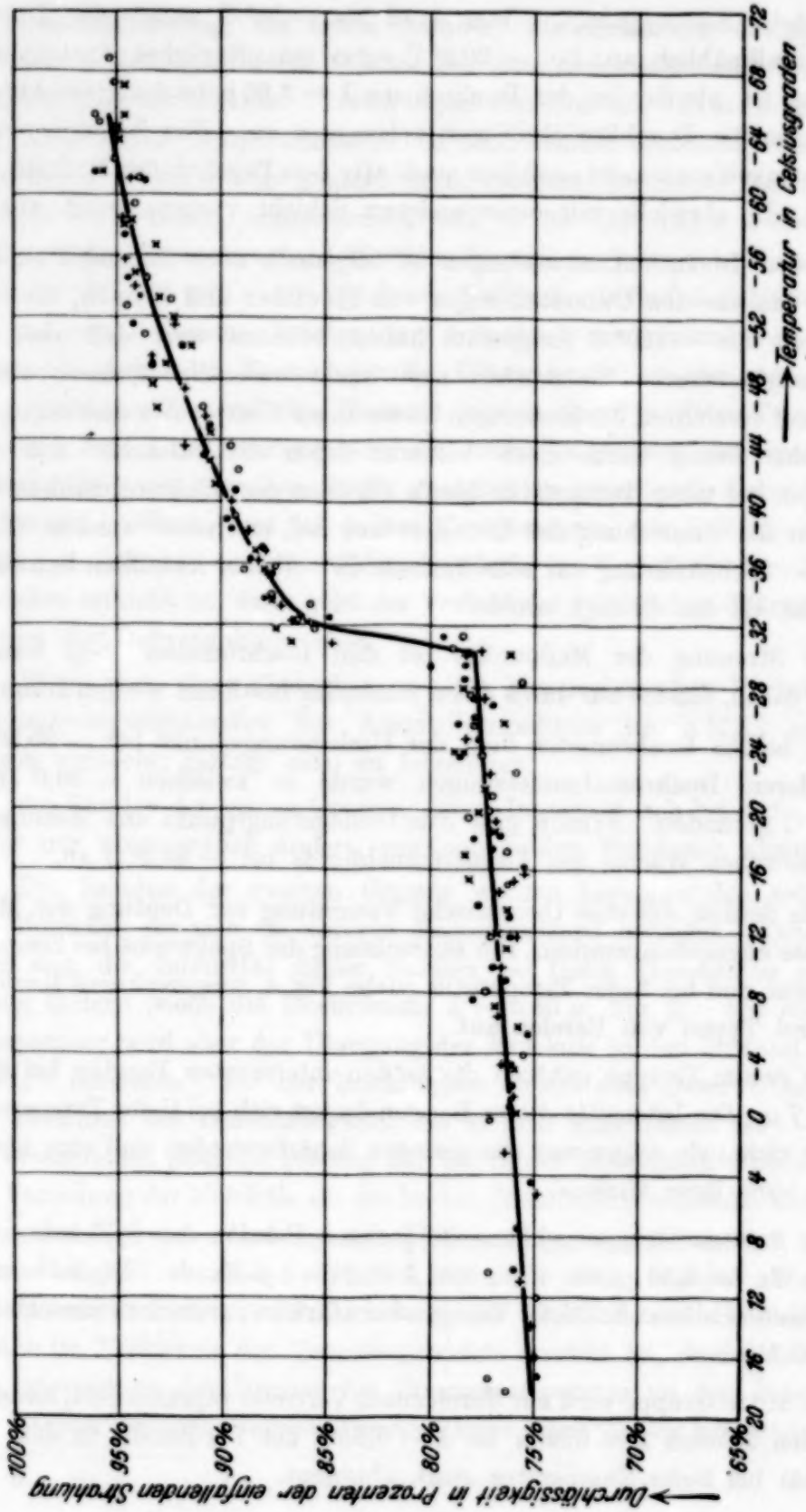


Fig. 6. Isochromate bei $\lambda = 6{,}95\,\mu$.

○ Leere Kreise entsprechen sinkender Temperatur. ● Volle Kreise entsprechen sinkender Temperatur.
× Kreuze entsprechen steigender Temperatur. + Sterne entsprechen steigender Temperatur.

scheinlichste Kurve gelegt. Von + 18 bis — 30° C steigt die Durchlässigkeit allmählich an; bei — 30,3° C setzt ein plötzlicher Anstieg ein, der steiler ist als der bei der Isochromate $\lambda = 5{,}60\,\mu$ beobachtete Abfall; dann steigt die Durchlässigkeit weiter langsam an. Das Zunehmen der Durchlässigkeit entspricht auch hier qualitativ dem Ergebnis der Isothermenmessung, die ebenfalls mit einer anderen Schicht vorgenommen wurde.

Zu den Isochromatenmessungen ist allgemein noch folgendes zu bemerken: da aus den Untersuchungen von Hettner und Simon, die ihre Messungen bis — 160° C fortgesetzt haben, bekannt war, daß sich die Durchlässigkeitskurve bis dorthin nicht mehr wesentlich ändert, wurde hier darauf verzichtet, die Messungen bis zu dieser Temperatur auszudehnen. Dieser eine Grund wurde noch bestärkt durch die Tatsache, daß die Messungen bei tiefer Temperatur durch Vereisen des Schlitzes, in dem der Hebel für die Umdrehung des Einsatzrohres lief, erschwert wurden. Einreiben der Hebelführung mit sehr dünnem Öl vor dem Abkühlen bewährte sich nicht, da das Öl dick wurde.

Die Streuung der Meßpunkte bei den Isochromaten liegt hauptsächlich daran, daß sie nur durch einen Ausschlag bestimmt werden konnten.

Bei beiden Isochromaten liegt der Umlagerungspunkt bei — 30,3° C; bei anderen Isochromatenmessungen wurde er zwischen — 30,0 und — 30,5° C gefunden. Simon gibt den Umlagerungspunkt aus Messungen der spezifischen Wärme des Ammoniumchlorids bei — 30,4° C an.

Zum Schluß soll eine theoretische Vermutung zur Deutung der Meßergebnisse angegeben werden. Bei Betrachtung des Spektrums bei Zimmertemperatur und bei tiefer Temperatur (siehe Fig. 4, umgerechnete Kurven) fallen drei Typen von Banden auf.

Zur ersten Gruppe gehören die beiden intensivsten Banden bei 3,20 und bei 7 μ. Die Intensität dieser Banden ändert sich bei tiefer Temperatur fast gar nicht; sie zeigen nur ein geringes Schärferwerden und eine kleine Verschiebung ihrer Minima.

Der zweiten Gruppe gehören die meisten Banden des Spektrums an, nämlich die bei 3,50; 4,25; 4,45; 4,95 μ und die 5 μ-Bande. Die Intensität dieser Banden nimmt bei tiefer Temperatur stark zu; außerdem verschieben sich ihre Minima.

Die dritte Gruppe wird nur durch einen Vertreter repräsentiert, nämlich durch den Bereich $\lambda = 6{,}80\,\mu$ bis $\lambda = 6{,}95\,\mu$ der 7 μ-Bande, in dem die Intensität bei tiefer Temperatur stark abnimmt.

Die Vermutung, die schon Simon* zur Erklärung des anomalen Verhaltens der spezifischen Wärme der Ammoniumsalze angedeutet hat, schließt sich an folgende Überlegungen von ihm an. Simon hatte, um den in gewissen Temperaturbereichen eintretenden anomalen Anstieg der spezifischen Wärme von grauem Zinn, Silicium, Diamant, Natrium und Kalium zu erklären, angenommen, daß es für die Atome dieser Stoffe außer einem Quantenzustand kleinster Energie noch einen mit einer etwas höheren Energie gibt. Am absoluten Nullpunkt befinden sich die Atome im unteren Zustand. Infolge der Aufnahme von thermischer Energie setzt mit steigender Temperatur ein Übergang der Atome vom unteren in den höheren Zustand ein. Dadurch wird in einem gewissen Temperaturbereich, dem Umlagerungsgebiet, ein anomaler Anstieg der spezifischen Wärme über eine für diese Stoffe zunächst zu erwartende Debyefunktion verursacht. Wenn, was bei hohen Temperaturen der Fall ist, die Verteilung der Atome auf die beiden Zustände im Verhältnis der Quantengewichte erreicht ist, dann geht der Verlauf der spezifischen Wärme wieder in den der Debyefunktion über.

Wenn man diese Gedanken auf das hier untersuchte Verhalten der Kernschwingungsbanden des Ammoniumradikals im NH_4Cl zu übertragen versucht, gelangt man zu folgendem:

die Banden der ersten Gruppe, deren Intensität sich bei tiefer Temperatur nur unwesentlich ändert, scheinen beiden Zuständen anzugehören.

Die Banden der zweiten Gruppe werden hervorgerufen sein durch die Moleküle, die sich im unteren Energiezustand befinden. Demzufolge wird sich die Intensität dieser Banden bei tiefer Temperatur zunächst wenig ändern (siehe die Isochromate $\lambda = 5{,}60\,\mu$, Fig. 5). Mit steigender Temperatur wird aber der Übergang der Moleküle in den Zustand höherer Energie einsetzen. Bei der Isochromate äußert sich dieser Übergang in der Zunahme der Durchlässigkeit, die in dem Knickpunkt bei $-30{,}3^\circ$ C im wesentlichen plötzlich beendet ist. Bei dieser Temperatur wäre demnach die Verteilung der Moleküle auf die beiden Zustände als vollendet anzusehen, denn der Kurvenverlauf bis zur Zimmertemperatur lehrt, daß sich die Durchlässigkeit oberhalb $-30{,}3^\circ$ C nur noch wenig ändert. Wenn also bei Zimmertemperatur die Verteilung der Moleküle auf die beiden Zustände im Verhältnis der Quantengewichte erreicht ist, dann müßten sich die Intensitäten der Banden bei Zimmertemperatur zu den Intensitäten der Banden bei tiefer Temperatur wie kleine ganze Zahlen verhalten. Diese

* F. Simon, Berliner Ber. 1926, S. 477 (vgl. S. 486).

Förderung scheint durch die Versuchsergebnisse bestätigt zu werden. Man kann das Verhältnis der Intensitäten nicht genau angeben, weil außer der Absorption noch Streuung vorhanden ist. Die Intensitäten scheinen aber bei tiefer Temperatur auf angenähert das Doppelte zuzunehmen, was gleichen Quantengewichten entsprechen würde.

Die kleine Nebenbande im Bereich $\lambda = 6{,}80\,\mu$ bis $\lambda = 6{,}95\,\mu$, die die dritte Gruppe vertritt, scheint dem oberen Quantenzustand anzugehören und müßte infolgedessen am absoluten Nullpunkt verschwinden. Bei -50^0 C, bei welcher Temperatur ungefähr die Isotherme aufgenommen worden ist, ist sie noch nicht ganz verschwunden. Aus der Isochromate $\lambda = 6{,}95\,\mu$ (Fig. 6) ersieht man, daß unterhalb dieser Temperatur die Durchlässigkeit in der Tat noch weiter zunimmt.

Wenn diese Deutung richtig ist, so gehören also zwei Eigenfrequenzen beiden Quantenzuständen, eine nur dem oberen und fünf nur dem unteren Quantenzustand an. Daraus würde sich also ergeben, daß der obere Zustand einen höheren Grad von Symmetrie besitzt als der untere.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Professors Dr. G. Hettner ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Hettner für seine lebhafte und fördernde Teilnahme an meiner Arbeit meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Ein Teil der flüssigen Luft und das Transportgefäß für sie wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeschafft.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Über den Mechanismus der Stahlhärtung.

Von **G. Kurdjumow** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 36 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Herstellung von teilweise in Martensit zerfallenen Austenitkristallen durch langsame Erstarrung und nachfolgendes Abschrecken. — Veränderungen beim Anlassen. — Gesetzmäßige Orientierung der tetragonalen und α-Eisenkristalle zum Austenit. — Flächenpolfiguren. — Beschreibung durch eine 24fache Lage. — Einfache Schiebungen als Mechanismus der Umwandlung. — Ausscheidung des Kohlenstoffs beim Anlassen. — Bemerkungen über das Wesen der Stahlhärtung.

Die Härtung von Kohlenstoffstahl durch Abschrecken ist bekanntlich an die Umwandlung des bei hohen Temperaturen beständigen γ-Eisens (Austenit) in das bei Raumtemperatur beständige α-Eisen gebunden. Der Austenit enthält den Kohlenstoff bis zu einem gewissen Höchstbetrag in fester Lösung, während α-Eisen nur eine sehr geringe Menge Kohlenstoff im Gitter zu halten imstande ist.

Beim Abschrecken von Kohlenstoffstahl aus dem γ-Gebiet bleibt die kubisch-flächenzentrierte γ-Phase teilweise erhalten. Zum anderen Teil wandelt sie sich in eine sonst nicht beständige tetragonale Phase um, welche nur wenig von der kubisch-raumzentrierten α-Phase abweicht, aber noch den Kohlenstoff in Lösung enthält*. Beim Anlassen baut sich dann die tetragonale Kristallart anscheinend unter Ausscheidung des Kohlenstoffs in das stabile α-Eisen um.

Über den Mechanismus dieser „Martensitumwandlung" ist bisher nichts Sicheres bekannt. Bain** stellt sich vor, daß eine tetragonal-körperzentrierte Elementarzelle des Austenits durch Schrumpfung in der einen Richtung und Ausdehnung in den beiden anderen in die kubisch-raumzentrierte des α-Eisens übergeht. Eine Bestätigung für diese Anschauung konnte bisher nicht erbracht werden, es sei denn, daß man die

---

* W. L. Fink und E. D. Campbell, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **9**, 717, 1926; N. Seljakow, G. Kurdjumow und N. Goodzow, ZS. f. Phys. **45**, 384—408, 1927; G. Kurdjumow und E. Kaminsky, ebenda **53**, 696—707, 1929; G. Kurdjumow, ebenda **55**, 187—198, 1929; K. Honda und S. Sekito, Sc. Reports Tohoku Imp. Univ. **17**, 743—760, 1928; S. Sekito, ebenda **18**, 69—77, 1929; F. Wever, Die Naturwissensch. **18**, 452—459, 1930.

** E. C. Bain, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **70**, 25—46, 1924.

Existenz der tetragonalen Phase dafür nimmt. Diese stellt nämlich einen Zwischenzustand bei diesem Übergang dar. Jeffries* vermutet eine Verwachsung von Oktaederflächen des Austenits mit Dodekaederflächen des α-Eisens, wie es auch bei Nickeleisen der Fall ist. Versuche, einen solchen Zusammenhang festzustellen, führten jedoch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis.

Unabhängig davon konnte auch im Verlaufe früherer Untersuchungen des einen von uns mit Iwensen** beobachtet werden, daß in ursprünglich

Fig. 1.
Bruchfläche eines abgeschreckten Austenitkristalls mit dendritischen Hohlräumen (2,5 mal vergrößert).

Fig. 2.
Makroschliffbild eines abgeschreckten Austenitkristalls (geätzt mit 2% alk. HNO_3: 2 mal vergrößert).

grobkörnigem Austenit in der Nähe von 111-Flecken des Austenits häufig 011-Flecken der tetragonalen Phase oder des α-Eisens auftraten. Dies ist dahin zu deuten, daß diese beiden Flächen einander parallel liegen. Für die Entstehung einer solchen gesetzmäßigen Orientierung wurde ferner die Vorstellung aufgestellt, daß der Übergang durch eine mechanische Schiebung längs der Oktaederfläche erfolgt, welche nach einer zusätzlichen Verzerrung das flächenzentrierte Gitter in ein raumzentriertes (tetragonales oder kubisches) überführt. Dadurch würde sich auch die bekannte Tatsache erklären, daß der Umwandlungsvorgang in starkem Maße von mechanichen Vorgängen beeinflußt wird. Eingehende Untersuchungen führten

* Z. Jeffries, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **13**, 369—404, 1928.

** A. A. Iwensen und G. W. Kurdjumow, Vortrag a. d. 2. Kongress für Metallkunde in Moskau am 6. Mai 1930.

auch Scheil* zu der Annahme, daß besonders Schubkräfte die Martensitumwandlung fördern.

Eine begründete Vorstellung von dem Mechanismus der Martensitumwandlung kann danach aufgestellt werden, wenn die genaue Orientierung der tetragonalen Phase zum Austenit bekannt ist. Diese Aufgabe wurde durch die Herstellung einzelner Austenitkristalle, die in Wasser abgeschreckt und Röntgenuntersuchungen unterworfen wurden, gelöst. In dem teilweise umgewandelten Austenitkristall sind die Teilchen der tetragonalen Phase bzw. des α-Eisens streng gesetzmäßig eingelagert. Dem allgemeinsten Fall kubischer Symmetrie entsprechend kommt diese Lage in 24facher Vervielfältigung vor. Ihre Entstehung kann in der Tat auf Schiebungen zurückgeführt werden, welche allerdings verwickelter sind als ursprünglich angenommen wurde. Der in Wirklichkeit eintretende Gitterumbau ist vor anderen Möglichkeiten durch einen besonders kurzen Weg ausgezeichnet.

Herstellung gehärteter Austenitkristalle. Ein großer Kristall von Austenit konnte nach einigen Vorversuchen durch langsame Erstarrung hergestellt werden. In einem Tonerdetiegel von rund 10 mm Innendurchmesser wurde in einem mit gereinigtem Stickstoff beschickten Kohlerohrofen ein Stangenabschnitt von 9,5 mm Durchmesser eines Stahls mit rund 1,4% C bei 1600° C eingeschmolzen**. Der Tiegel wurde dann an eine Stelle starken Temperaturgefälles gebracht und die Temperatur (der Ofenmitte) auf rund 1100° erniedrigt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunde wurde der Tiegel herausgezogen, in Wasser geworfen und zerschlagen.

Der auf diese Weise gewonnene Stab von 10 mm Durchmesser und 70 mm Länge brach leicht unter Hammerschlägen, wobei er sich etwas deformierte. Die Bruchflächen waren uneben und rauh, zeigten aber nichtsdestoweniger ausgesprochene kristallographische Reflexe, ähnlich wie geätzte Aluminiumkristalle, und zwar anscheinend von Würfelflächen.

Der Kristallstab war nicht dicht, sondern wies an den Bruchstellen, besonders im oberen Teil entsprechend Fig. 1, röhrenförmige, parallele Hohlräume mit zackigen Rändern auf, die zur Stabachse um einen gewissen Winkel geneigt waren. Bei näherer Betrachtung erwiesen sie sich als Folge des dendritischen Aufbaues der Probe, welcher auch, wie Fig. 2 zeigt, bei einem geätzten Längsschnitt deutlich hervortritt.

---

* E. Scheil, Arch. f. Eisenhüttenwesen **2**, 375, 1928/29; ZS. f. anorg. Chem. **183**, 98—120, 1929.

** Der Firma F. Krupp, Essen, sowie den Herren Prof. Deiss und Prof. Hanemann sind wir für Überlassung geeigneten Materials zu Dank verpflichtet.

Das Gefüge der Kristallprobe erwies sich als martensitisch. Fig. 3 zeigt ein Schliffbild mit der kennzeichnenden Nadelstruktur.

Aus dem Kristallstab wurden dann durch Schleifen und Ätzen für Röntgenuntersuchungen runde und flache Stäbchen von einigen Millimetern Länge und einigen $^1/_{10}$ mm Stärke herausgearbeitet. Dabei wurde die Längsachse dieser Stäbchen möglichst parallel den dendritischen Zeichnungen gehalten. Drehaufnahmen (Fe-Strahlung)* solcher Proben ergaben dann gemäß Fig. 4 zunächst stets die einem regulär-flächenzentrierten Kristall bei Drehung um eine Würfelkante zugehörigen Interferenzen. Es sind dies besonders auf dem Äquator die 200- und 220-Flecken. Außerdem finden sich eine größere Zahl der Interferenzen eines tetragonalen Zwischengitters mit $c/a \sim 1{,}06$ stets in der gleichen symmetrischen Anordnung vor. Die 011- und 110-Kreise des tetragonalen Gitters fallen bei der geringen Auflösung der Aufnahmen praktisch mit dem 111-Kreis des Austenits zusammen. Charakteristisch für das tetragonale Gitter sind besonders die 002- und 200-Flecken, die sich zu je zweien übereinander dicht über und unter dem Äquator vorfinden. Bisweilen fanden sich auch an Stelle der tetragonalen Interferenzen in nahezu gleicher Anordnung die Interferenzen des α-Eisens vor, vermutlich infolge Erwärmung der Proben beim Schleifen und Ätzen.

Fig. 3.
Mikroschliffbild eines abgeschreckten Austenitkristalls (geätzt mit 2 % alk. HNO_3: 150 mal vergrößert).

Die symmetrische Anordnung der Interferenzflecken zeigt, daß die Kristalle der tetragonalen Phase und des α-Eisens gesetzmäßig zum Austenit-Mutterkristall angeordnet sind. Die große Zahl der Flecken weist aber darauf hin, daß die Anordnung eine ziemlich verwickelte sein muß.

Veränderungen beim Anlassen. Zunächst wurde eine Probe mit tetragonalem Gitter bei verschiedenen Temperaturen angelassen und hiervon Drehaufnahmen hergestellt. Fig. 4 bis 9 bringen eine Auswahl davon, und

* Die Aufnahmen sind mit einer Müller-Kreuzfokus-Röhre mit Fe-Antikathode, die an einen Seifert-Spektroanalytapparat angeschlossen war, gemacht worden. Aufnahmebedingungen: 40 kV, 20 mA, 2 Stunden, Kamera 57 mm Durchmesser.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der aus den Röntgenaufnahmen möglichen Feststellungen.

Tabelle 1.

Zustand eines Austenitkristalls nach dem Abschrecken und Anlassen.

Behandlung	Phasenzusammensetzung	Bemerkungen
Abgeschreckt	Austenit + Tetragonales Gitter	Stark verschleierte Aufnahmen
100°, 30 min angelassen	Austenit + Tetragonales Gitter (+ α-Eisen)	
+ 100°, 60 min angelassen	Austenit + Tetragonales Gitter + α-Eisen	Mit wachsender Anlaßtemperatur zunehmende Verschärfung der Interferenzen des α-Eisens
+ 180°, 30 min angelassen	Austenit + α-Eisen	
+ 260°, 30 min angelassen	(Austenit +) α-Eisen	
+ 300°, 30 min angelassen	α-Eisen	
+ 500°, 30 min angelassen	α-Eisen + Zementit	Klarere Aufnahmen
+ 650°, 30 min angelassen		

Beim Anlassen auf 100° geht, wie bekannt*, das tetragonale Gitter allmählich in das kubische des α-Eisens über. Dies äußert sich in den Aufnahmen (Fig. 5) darin, daß die tetragonalen 002-Reflexe allmählich verschwinden, während die 200-Reflexe stärker werden, da diese für das tetragonale und kubische Gitter praktisch zusammenfallen. Kleine Ortsveränderungen sind erst bei genauerem Ausmessen festzustellen. Ferner trennen sich die 111-Reflexe des Austenits von den 011-Reflexen des α-Eisens. Diese Tatsachen beweisen auch ohne genauere Ausmessung, daß das neue kubische Gitter ein kleineres Volumen als das tetragonale hat; der Kohlenstoff muß also bei diesem Übergang, wie es zu erwarten ist, herausgeworfen werden. Zementitinterferenzen sind jedoch noch nicht festzustellen. Auch der Schleier in den Aufnahmen bleibt ähnlich stark wie bei den abgeschreckten Proben. Worauf dies zurückzuführen ist, ist zunächst nicht klar.

Von 260° ab beginnen nach Fig. 7 und 8 die Austenitinterferenzen zu verschwinden. Das Interferenzmuster des α-Eisens ändert seinen Ort nicht; die Linien sind aber erheblich schärfer geworden. Eine kontinuierliche Schwärzung der Interferenzkreise ist nicht erkennbar. Der Zerfall des

* G. Kurdjumow und E. Kaminsky, ZS. f. Phys. **53**, 696—707, 1929; G. Kurdjumow, ebenda **55**, 187—198, 1929.

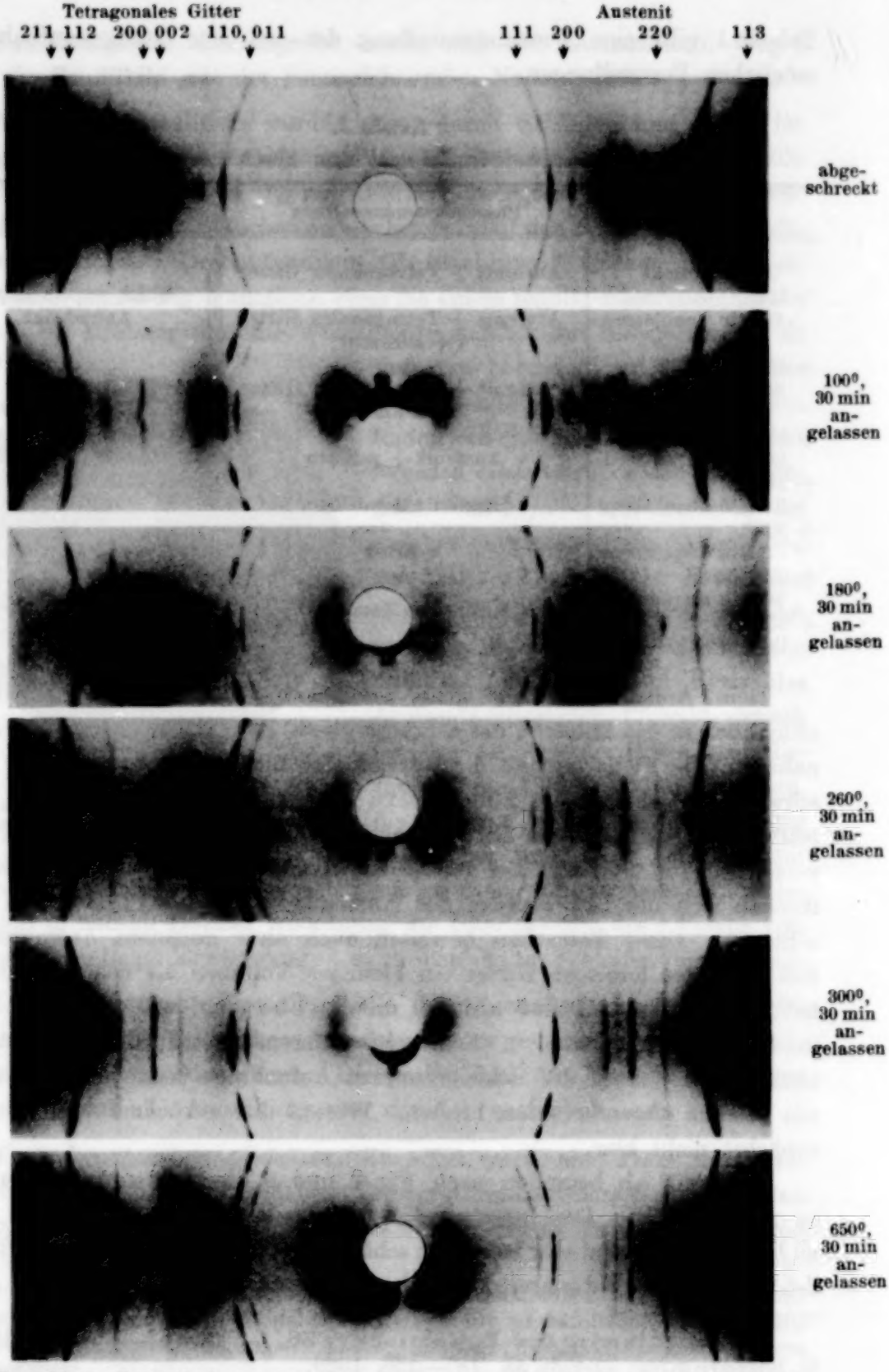


Fig. 4 bis 9. Drehaufnahmen eines abgeschreckten Austenitkristalls; bei verschiedenen Temperaturen angelassen.

letzten Austenits muß also wieder in der gleichen gesetzmäßigen Weise erfolgen. Bis 300° finden sich immer noch keine Zementitinterferenzen, und auch der Schleier ist kaum weniger schwach geworden.

Beim Anlassen auf höhere Temperaturen (500 und 600°) sind dann nur noch gemäß Fig. 9 das Verschwinden des Schleiers und das Auftreten von Zementitinterferenzen als Veränderungen zu erkennen. Die gesetzmäßige Orientierung der α-Kristalle bleibt vollständig erhalten. Ein Schliff (Fig. 10) zeigt die Anwesenheit von körnigem Perlit.

Bekanntlich beobachtet man beim Anlassen von gehärtetem Stahl drei Volumeneffekte. Die erste Kontraktion bei 100° erklärt sich ohne weiteres als Übergang von der tetragonalen Phase zum α-Eisen. Die Dilatation gegen 250° entsteht durch die Umwandlung des Austenits in α-Eisen. Die Ursache der zweiten, starken Kontraktion gegen 300° ist jedoch nicht klar. Immerhin scheint sie der Bildung röntgenographisch feststellbarer Zementitkriställchen zu entsprechen. Es liegt nahe, dabei an ein Schließen von Lücken infolge der Koagulation der α-Eisen- und Zementitkriställchen zu denken*. Bei dem Umwandlungsvorgang, der, wie noch zu erörtern ist, durch mechanische Schiebungen erklärt werden kann, ist die Bildung solcher Kanäle sehr wahrscheinlich.

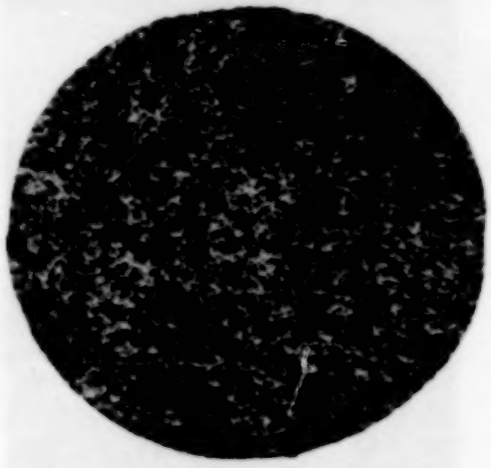
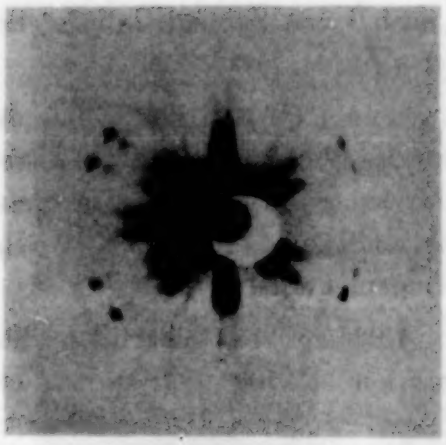


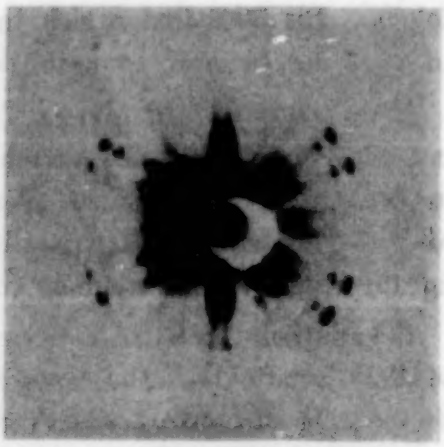
Fig. 10.
Mikroschliffbild eines abgeschreckten und auf 650° angelassenen Austenitkristalls.

Orientierung der Kristalle im Martensit. Die gesetzmäßige Anordnung der Kristalle in einem derart verwickelten Falle, wie dem vorliegenden, ist zuverlässig nur durch Konstruktion von Flächenpolfiguren, etwa mit Hilfe einer größeren Zahl von Aufnahmen feststellbar, in gleicher Weise wie die Anordnung der Kristalle in einem Walzblech**. Zu diesem Zwecke sind von je einer Probe mit tetragonalen und mit α-Eisenkristallen 10 bis 15 Aufnahmen in verschiedenen Richtungen hergestellt worden, wobei die Proben um ihre — wieder zum Röntgenstrahl senkrecht orientierte — Längsrichtung insgesamt um 45 bis 60° gedreht wurden. Daß dabei in

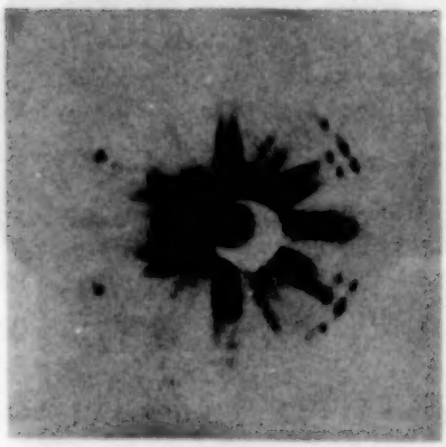
* G. Tammann und E. Scheil, ZS. f. anorg. Chem. **157**, 1—21, 1926.
** Vgl. G. Sachs und E. Schiebold, ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 1557—1561, 1601—1604, 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 873—888, 1927.



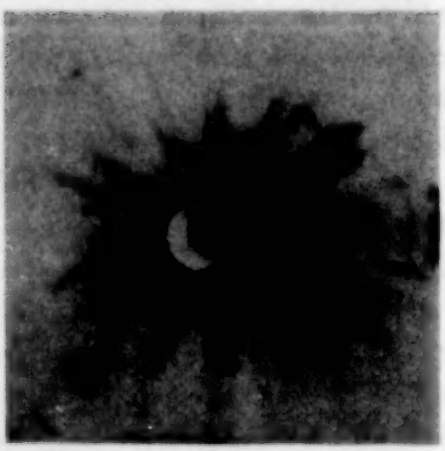
— 47,5°.



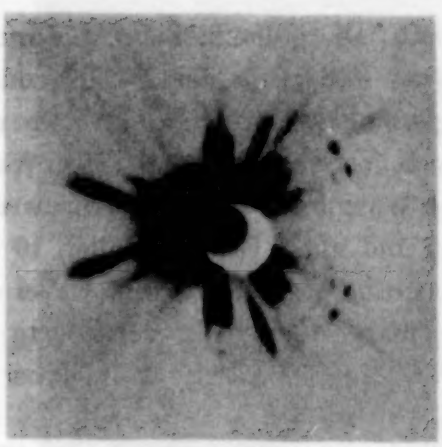
— 42,5°.



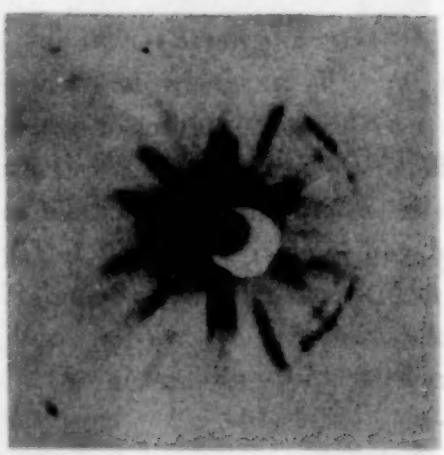
— 37,5°.



— 32,5°.



— 27,5°.



— 22,5°.

Fig. 11 bis 16.

monochromatischem Röntgenlicht (Mo-Strahlung)* überhaupt Röntgeninterferenzen auftreten, liegt daran, daß hier keine idealen Kristalle vorliegen, sondern die Kristallflächen um einige Grade verkrümmt sind. Fig. 11 bis 20 geben zunächst eine Auswahl solcher Aufnahmen für eine Probe mit

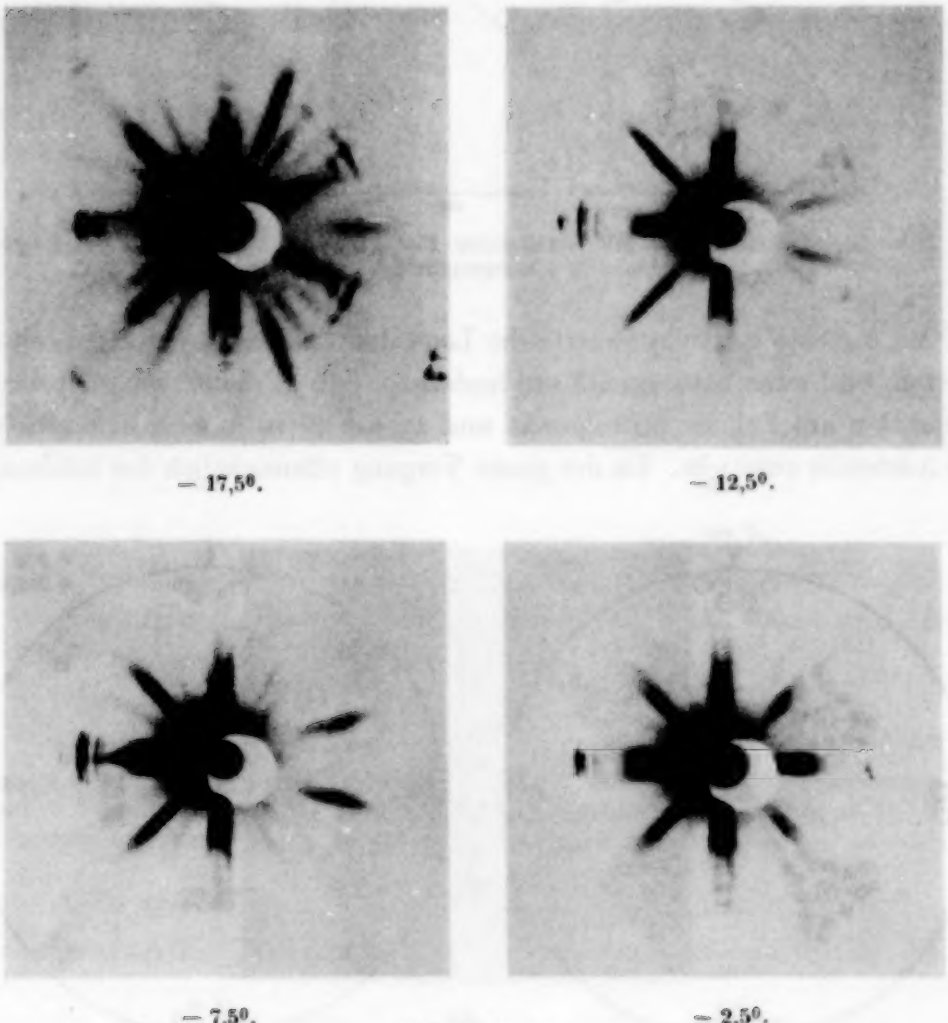


Fig. 17 bis 20.

Fig. 11 bis 20. Röntgenaufnahmen eines teilweise in Martensit zerfallenen Austenitkristalls in verschiedenen Richtungen (die 0-Lage entspricht annähernd einer Aufnahme in der Richtung einer Würfelkante des Austenits, ± 45° annähernd in der Richtung einer Flächendiagonale).

tetragonalen Einlagerungen wieder. (Daß in diesen viele Flecken doppelt erscheinen, rührt von der Form des Präparats her.)

Das Aufsuchen der zu den Röntgeninterferenzen zugehörigen Flächenlagen in stereographischer Projektion läßt zunächst erkennen, daß das

* Die Aufnahmen sind unter den gleichen Bedingungen wie früher durchgeführt; vgl. G. Kurdjumow und G. Sachs, ZS. f. Phys. **62**, 592—599, 1930.

Einrichten der Würfelkante des Austenits senkrecht zum Röntgenstrahl nicht vollkommen war. Durch entsprechende, geringe Drehbewegungen in der stereographischen Projektion kann jedoch leicht der experimentelle

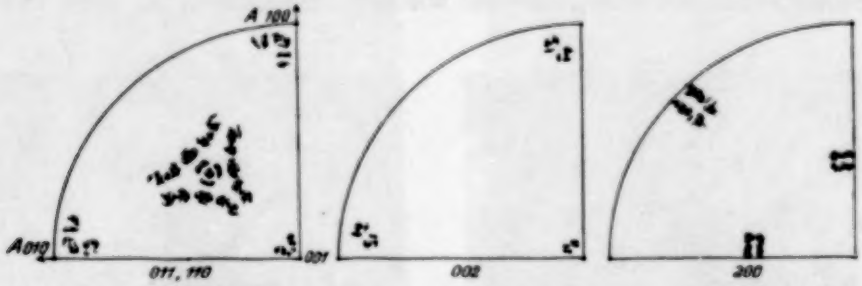


Fig. 21 bis 23. Austenitkristall mit tetragonalen Einlagerungen. Auswertung der Röntgenaufnahmen in stereographischer Projektion.

Befund für eine genau symmetrische Lage des Austenitkristalls dargestellt werden, und zwar naturgemäß am besten so, daß in der stereographischen Projektion am Pol, im Mittelpunkt und an der Seite je eine Kristallachse des Austenits aussticht. Da der ganze Vorgang offensichtlich der kubischen

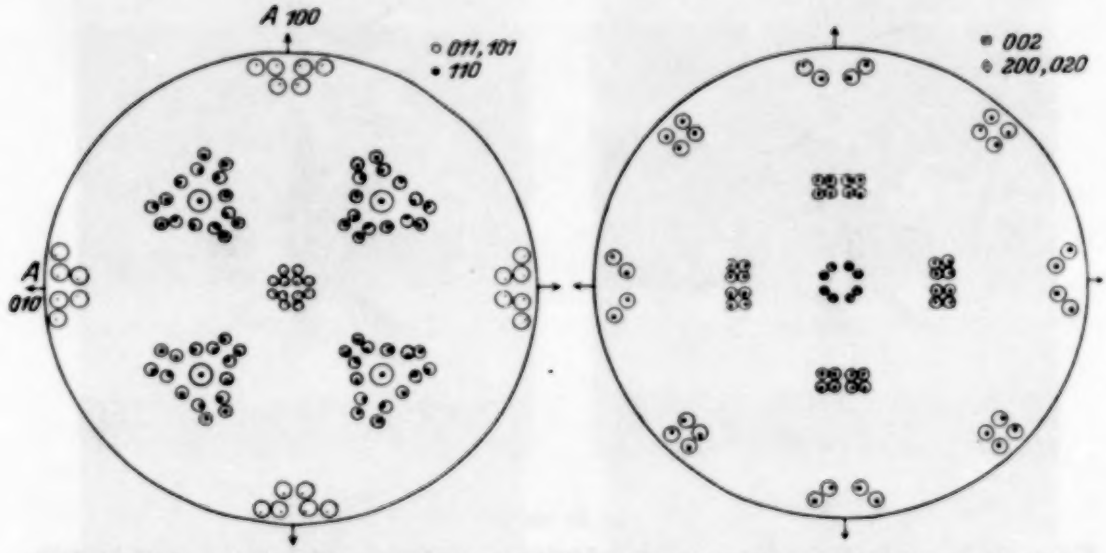


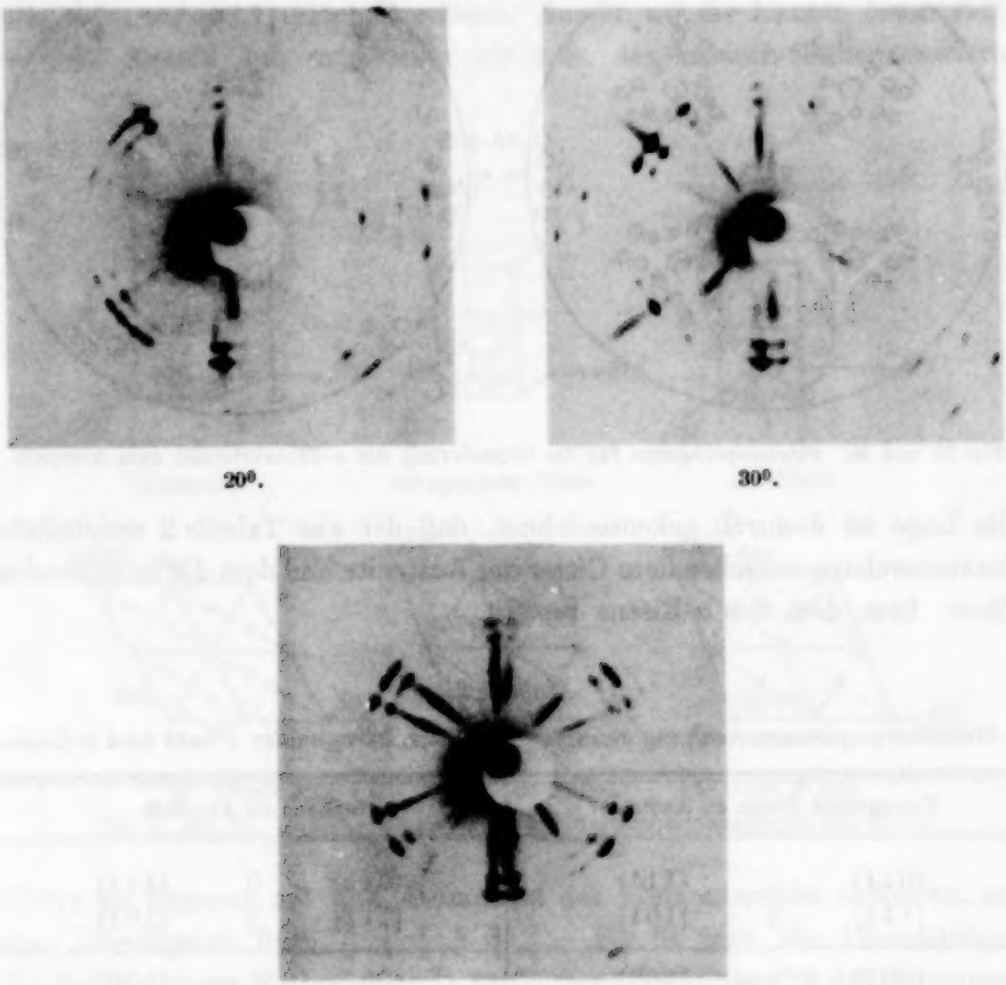
Fig. 24 und 25. Flächenpolfiguren für die Orientierung der tetragonalen Kristalle zum Austenit.

Symmetrie entsprechen muß, führen dann die entsprechenden Symmetrieoperationen zu einem sehr vollständigen Bilde der vorhandenen Flächenlagen, den sogenannten Flächenpolfiguren.

Fig. 21 bis 23 zeigen zunächst den auf diese Weise gewonnenen, unmittelbaren experimentellen Befund für je einen Quadranten der Polfiguren, und zwar Fig. 21 für die 110- und 011-Flächen, die nicht unterscheidbar sind, Fig. 22 für die 002-Flächen und Fig. 23 für die 200-Flächen

der tetragonalen Kristalle. In Fig. 24 und 25 sind dann die danach gezeichneten Flächenpolfiguren wiedergegeben.

In gleicher Weise sind auch für einen teilweise in α-Eisen zerfallenen Austenitkristall die Kristallorientierungen bestimmt worden. Fig. 26 bis 28



20°. 30°.

45°.

Fig. 26 bis 28. Röntgenaufnahmen eines Austenitkristalls mit Einlagerungen an α-Eisenkristallen.

zeigen wieder einige Aufnahmen. Die Winkelangaben entsprechen nahe denjenigen für die Probe mit tetragonalen Kristallen. Die Unterschiede der entsprechenden Aufnahmen sind gering. Auch die Flächenpolfiguren für die α-Eisenkristalle (Fig. 29 und 30) zeigen ein sehr ähnliches Bild wie für die tetragonalen Kristalle.

Die in Fig. 24 und 25 bzw. Fig. 29 und 30 eingetragenen Punkte entsprechen einer einfachen Kristallage, welche dem allgemeinsten Fall kubischer

Symmetrie entsprechend 24mal vorkommt. Wie ersichtlich, wird der experimentelle Befund durch diese Kristallage recht gut wiedergegeben.

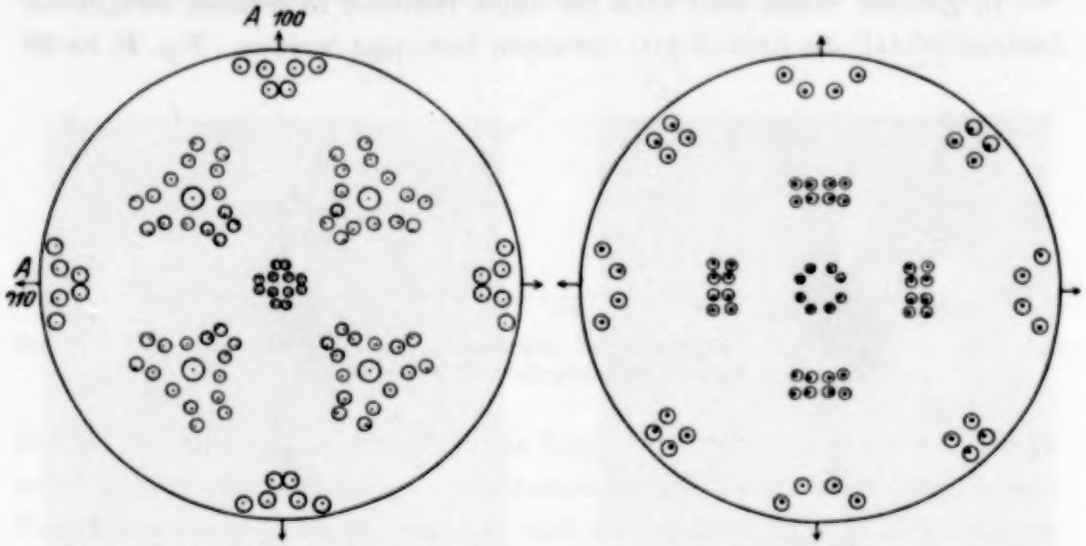


Fig. 29 und 30. Flächenpolfiguren für die Orientierung der α-Eisenkristalle zum Austenit.

Die Lage ist dadurch gekennzeichnet, daß der aus Tabelle 2 ersichtliche Zusammenhang zwischen dem Gitter des Austenits und dem der tetragonalen Phase bzw. dem des α-Eisens besteht.

Tabelle 2.

Orientierungszusammenhang zwischen Austenit, tetragonaler Phase und α-Eisen.

Tetragonale Phase zu Austenit			α-Eisen zu Austenit		
(011)	‖	(111)	(011)	‖	(111)
$[1\bar{1}1]$	‖	$[10\bar{1}]$	$[1\bar{1}1]$	‖	$[10\bar{1}]$
(001)	9° von	{100}	(001)	10,5° von	{100}
(100)	4,5° von	{110}	(100)	5,5° von	{110}
(010)	8° von	{110}	(010)	10° von	{110}

Der Mechanismus der Martensitumwandlung. Die Kristalle der tetragonalen und des α-Eisens liegen also mit einer {011}-Fläche einer {111}-Fläche des Austenits und mit einer $[1\bar{1}1]$-Richtung einer $[10\bar{1}]$-Richtung des Austenits parallel.

Diese Orientierung kann man sich in folgender Weise durch einfache Schiebungen, verbunden mit geringen Dimensionsänderungen entstanden denken:

Zwischen dem kubisch-flächenzentrierten Gitter und dem tetragonal- bzw. kubisch-raumzentrierten Gitter besteht ein anschaulicher Zusammenhang, wenn gemäß Fig. 31 bestimmte Elementarzellen anderer Symmetrie ins Auge gefaßt werden. Für das flächenzentrierte Gitter wählen wir eine Zelle mit einer {111}-Fläche als Basis, und für die raumzentrierten eine Zelle mit einer {011}-Fläche als Basis. Fassen wir die Kanten dieser Zelle als neue Achsen auf, so können wir z. B. das kubisch-flächenzentrierte

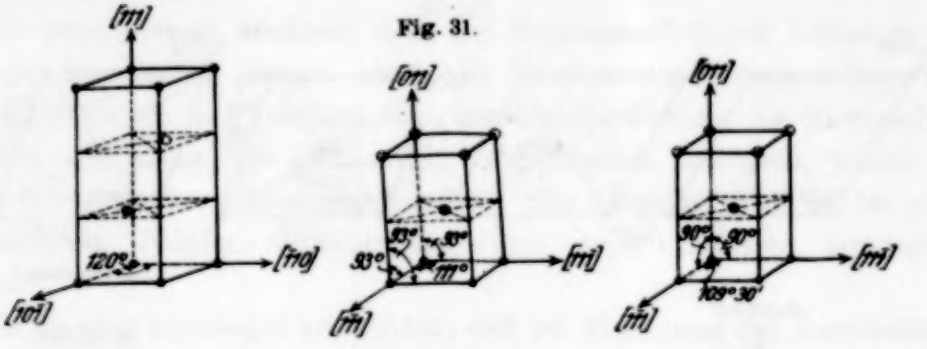


Fig. 31.

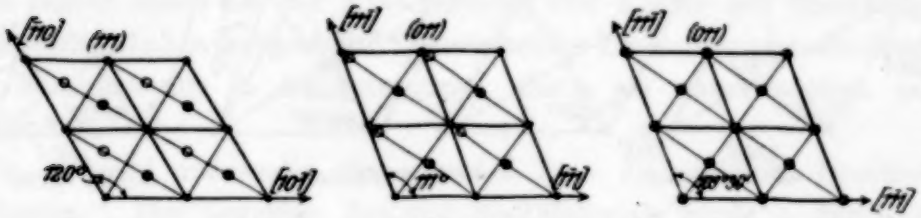


Fig. 32.

● Untere Fläche ● Mittlere Fläche ○ Obere Fläche

Fig. 31 und 32. Gitterbeziehungen bei der Martensitumwandlung von Stahl.

Gitter als trigonal mit drei Atomen in der Elementarzelle auffassen, mit den Koordinaten 000, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$. Fig. 31 gibt die Abmessungen, Winkelbezeichnungen und Atomlagen für diese Zellen an. Für das tetragonale Gitter ist dabei als Achsenverhältnis $c/a = 1{,}06$ zugrunde gelegt.

Fig. 32 stellt weiterhin die Projektionen der Atome auf die Grundflächen dieser Zellen dar. Die verschiedene Schraffur der die Atome veranschaulichenden Punkte deutet ihre verschiedene Höhenlage an. Man erkennt nun aus Fig. 32, daß man sich gemäß der ursprünglichen Vorstellung des einen von uns mit Iwensen das körperzentrierte Gitter aus dem flächenzentrierten dadurch entstanden denken kann, daß 1. die (111)-Flächen des flächenzentrierten Gitters in verschiedener Höhenlage gegeneinander in der $[\bar{2}11]$-Richtung eine einfache Schiebung erleiden, und 2. die Basisrhomben ihre Winkel und in geringem Maße ihre Ab-

messungen ändern. Die (111)-Fläche des Austenits wird damit zur (011)-Fläche des raumzentrierten Gitters.

Die vorliegende Untersuchung zeigt nun weiterhin, daß die Richtung $[10\bar{1}]$ des Austenits parallel der Richtung $[1\bar{1}1]$ der raumzentrierten Gitter bleibt, d. h. daß eine Kante der Grundfläche (Fig. 33 und 34) in ihrer Lage erhalten bleibt. Die zunächst als Verzerrung der Grundfläche angesehene Umformung läßt sich danach, wie Fig. 33 und 34 zeigen, einfacher ebenfalls

Fig. 33.

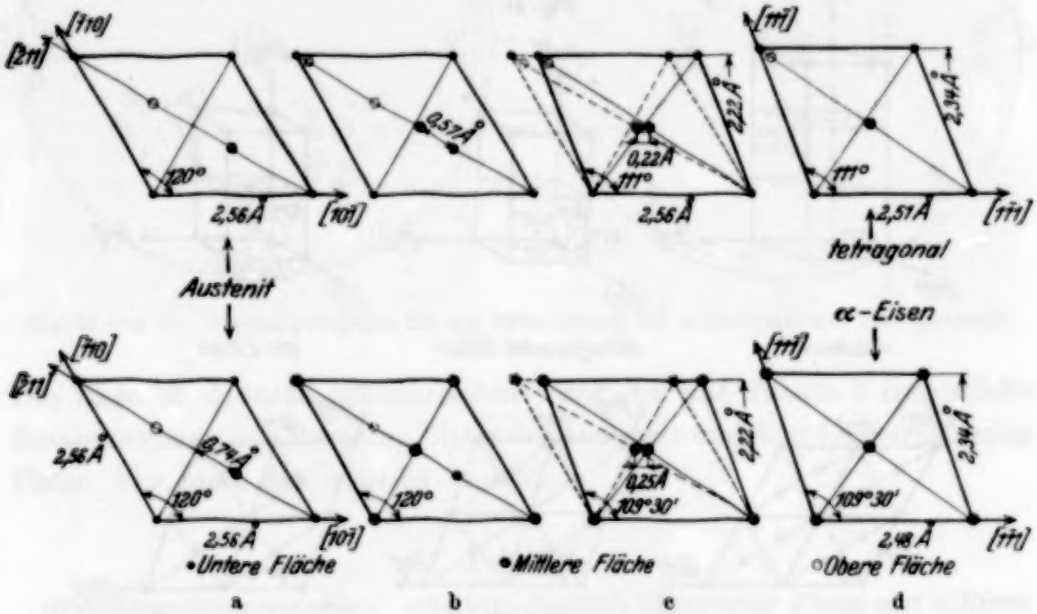


Fig. 34.

Fig. 33 und 34. Übergang vom kubisch-flächenzentrierten Austenit in ein raumzentriertes tetragonales und kubisches Gitter durch einfache Schiebungen.

als einfache Schiebung auffassen. Fig. 33 und 34a geben zunächst wieder die Projektion des flächenzentrierten Gitters wieder, Fig. 33 und 34b veranschaulichen, wie es durch einfache Schiebung mit (111) als Gleitfläche und $[\bar{2}11]$ als Gleitrichtung in die erste Zwischenform übergeht. Fig. 33 und 34c zeigen dann das Ergebnis der zweiten Schiebung, wo als Gleitfläche die spätere $(21\bar{1})$-Fläche des körperzentrierten Gitters wirksam wird, die im kubischen Gitter senkrecht, im tetragonalen annähernd senkrecht zur Bildebene steht. Im flächenzentrierten Gitter hat diese Fläche keine ausgezeichnete Bedeutung mehr. Fig. 33 und 34d veranschaulichen schließlich die Dimensionsänderungen, die zum endgültigen körperzentrierten Gitter führen. Es ist bemerkenswert, daß diese besonders beim Übergang vom Austenit zum tetragonalen Gitter sehr klein sind und im wesentlichen nur in einer Ausdehnung in der im Bilde senkrechten Richtung bestehen.

Natürlich wird man sich die Umwandlung nicht so zu denken haben, daß diese drei Stufen nacheinander durchlaufen werden, sondern daß die aus ihrer Überlagerung resultierende Bewegung eintritt. Diese ist dadurch vor anderen geometrischen Umbaumöglichkeiten ausgezeichnet, daß die Atome auf dem kürzesten Wege auf ihre endgültigen Plätze gelangen.

Die Ausscheidung des Kohlenstoffs. Es bleibt noch vor allem die Frage nach dem Mechanismus des Übergangs vom tetragonalen Gitter in das des α-Eisens offen.

Es wäre einmal denkbar, daß der Kohlenstoff durch Diffusion allmählich herausgeht, derart, daß alle Stadien der Tetragonalität von $c/a = 1{,}06$ bis $c/a = 1$ kontinuierlich durchlaufen werden. Da die einzelnen Teilchen sich nicht alle gleichzeitig umzuwandeln brauchen, würde die Probe infolgedessen inhomogen werden. Ein ähnlicher Fall ist bei einer übersättigten Kupfer-Aluminiumlegierung beim Anlassen festgestellt worden*.

Es ist aber ebensogut vorstellbar, daß bei Einleitung der Ausscheidung diese örtlich spontan bis zur Sättigungsgrenze abläuft. Ein solcher Mechanismus wurde schon bei der Ausscheidung von Kupfer aus übersättigten Silbermischkristallen festgestellt**, sowie bei der Umwandlung des kubischen AuCu-Mischkristalls in die tetragonale Form als wahrscheinlich nachgewiesen***.

Es ist nicht notwendig, diese beiden Fälle als wirkliche Gegensätze aufzufassen. Der jeweilige Zustand des Materials wird ja durch zwei Faktoren bedingt: die Menge des Materials, die in der Zeiteinheit umwandlungsfähig wird, und die Geschwindigkeit, mit der die Ausscheidung des Kohlenstoffs abläuft. Ist die letztere verhältnismäßig klein, so erscheint der Vorgang kontinuierlich, ist sie groß, so haben Zwischenkonzentrationen eine geringe Wahrscheinlichkeit. Letzteres ist besonders dann zu erwarten, wenn durch die Umwandlung viel Wärme frei wird, welche den Vorgang beschleunigt.

Immerhin erscheint es für das Verständnis der Eigenschaften von gehärtetem und vergütetem Stahl von Interesse, den genauen Mechanismus aller Vorgänge kennenzulernen, also im vorliegenden Falle festzustellen, ob der Vorgang dem einen oder anderen Grenzfall nahekommt.

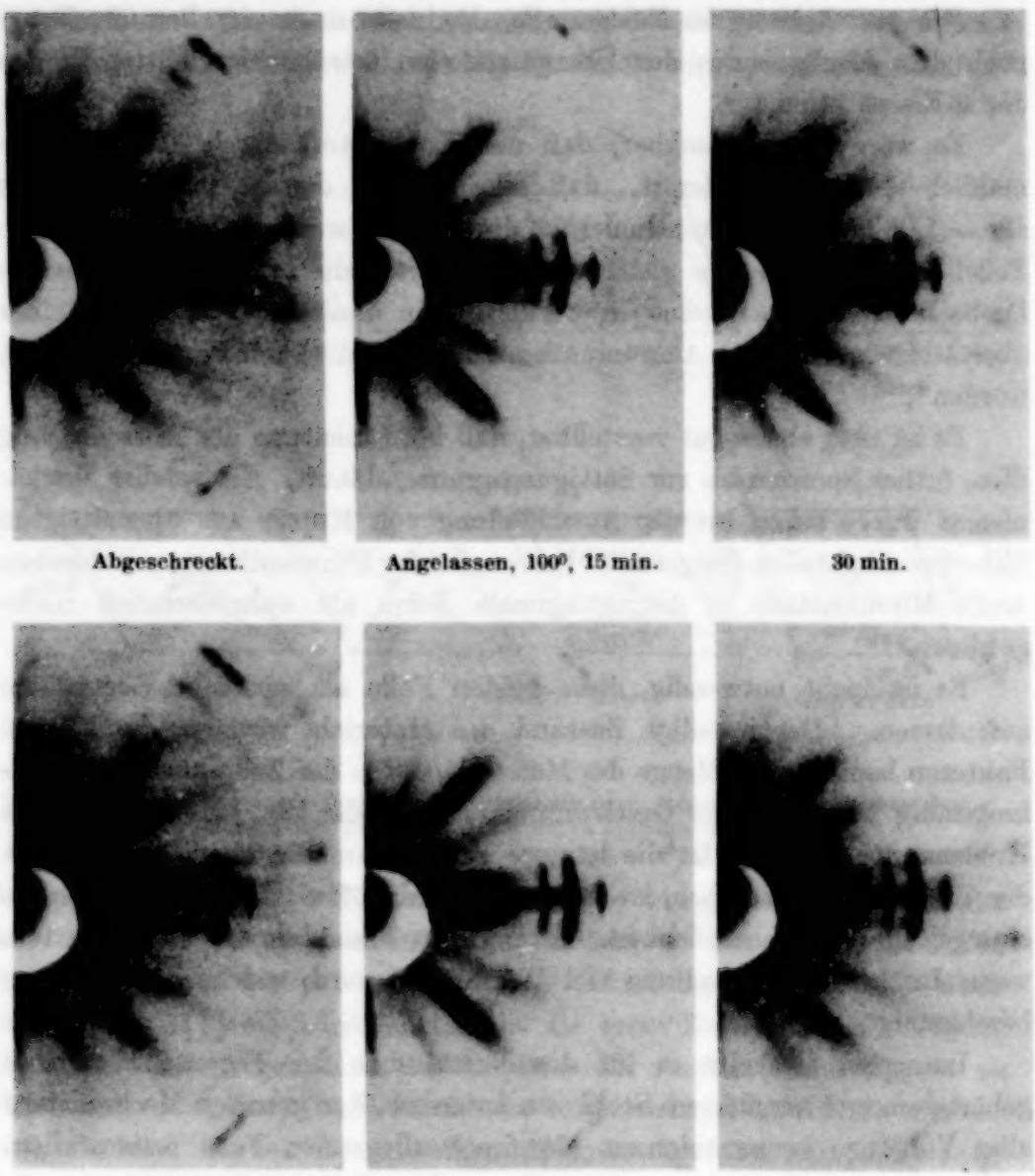
Das Röntgenbild erlaubt hier eine Entscheidung, wenn es beim Zerfall erkennen läßt, ob die Linien des tetragonalen Gitters nach mittleren Kon-

---

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, Metallwirtschaft **8**, 671—680, 1929.
** N. Ageew und G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 293—303, 1930.
*** K. Ohshima und G. Sachs, ebenda **63**, 210—223, 1930.

zentrationen hin verwaschen werden, oder ob neben den tetragonalen Interferenzen unmittelbar die kubischen entstehen.

Die bisherigen Beobachtungen wurden im ersteren Sinne gedeutet*. Beim Anlassen auf 100° entsteht in Debyeaufnahmen ein kontinuierlicher



Abgeschreckt. Angelassen, 100°, 15 min. 30 min.

60 min. 80 min. 120 min.

Fig. 35. Zerfall des tetragonalen Gitters in gehärtetem Stahl.

Untergrund zwischen den 011- und 110-Interferenzen. Das tetragonale Gitter würde danach beim Anlassen alle Stadien der Tetragonalität von

* G. Kurdjumow und E. Kaminsky, a. a. O.; G. Kurdjumow, a. a. O.

$c/a = 1{,}06$ bis $c/a = 1$ und die verschiedensten Konzentrationen an Kohlenstoff durchlaufen. Jedoch erschien nachträglich die Verwischung der Interferenzlinien in den Aufnahmen nicht genügend klar, um besonders diese letztere Schlußfolgerung zu ermöglichen.

Es wurde daher eine Kristallprobe bei 100° verschiedene Zeiten angelassen, und mit Hilfe einer einfachen Vorrichtung jedesmal so eingerichtet, daß im Röntgenbild die Interferenzen der 002-Flächen erschienen. Deren Abstand erleidet beim Übergang vom tetragonalen in das kubische Gitter die stärkste Veränderung von rund 6% und ergibt damit den günstigsten Fall für die Entscheidung der angeschnittenen Frage.

Die Röntgenaufnahmen (Fig. 35) zeigen nun, daß beim Anlassen neben den tetragonalen 002-Flecken bald die kubischen verhältnismäßig scharf

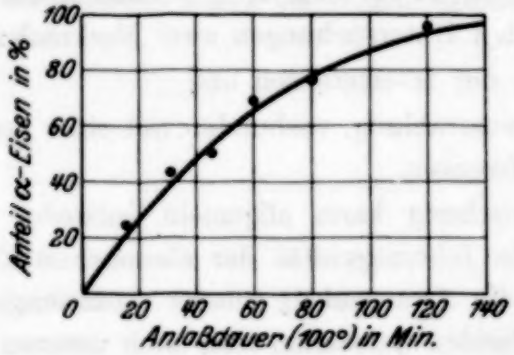


Fig. 36. Umwandlung der tetragonalen Phase in α-Eisen bei 100° C.

erscheinen und allmählich die ganze Intensität übernehmen. Der Übergang erfolgt also besonders im Anfang sprunghaft. Weiterhin tritt aber nach Fig. 35 allmählich eine Verbreiterung und Ortsveränderung der Restflecken ein. Ein Bruchteil der tetragonalen Phase scheint danach seinen Parameter und damit auch den Kohlenstoffgehalt kontinuierlich zu ändern. Über die Einzelheiten dieses Vorgangs soll eine genauere in Angriff genommene Untersuchung Aufschluß geben.

Der zeitliche Ablauf des Gitterumbaues wurde noch in der Weise festzustellen versucht, daß von vier Beobachtern unabhängig das Intensitätsverhältnis der tetragonalen zu den kubischen 002-Flecken in Fig. 35 geschätzt wurde. Die auf etwa $\pm$ 5% übereinstimmenden Mittelwerte dieser Schätzungen liegen nach Fig. 36 annähernd auf einer logarithmischen Kurve.

Das Wesen der Stahlhärtung. Mit Martensit bezeichnet man zweckmäßig zunächst nur den durch große Härte ausgezeichneten Bestandteil in gehärtetem Stahl, der die typische Martensitnadelstruktur aufweist (vgl. Fig. 3). Da die Härte und das Gefüge des abgeschreckten Stahls

beim Anlassen zum größten Teil noch bis über 250° erhalten bleiben*, müssen wir danach auch das Existenzgebiet des Martensits etwa bis zu dieser Temperatur annehmen.

In Bestätigung früherer Arbeiten zeigt sich auch hier wieder, daß dem martensitischen Zustand keine bestimmte Phasenzusammensetzung zugeschrieben werden kann. Die Eigenschaften des gehärteten Stahls ändern sich nur in geringem Maße, wenn die tetragonale Phase in die kubische übergeht, die sich ihrerseits kristallgeometrisch nicht nachweislich von α-Eisen unterscheidet.

Die Ursache für die große Härte des Martensits kann danach nur im gehärteten Zustande der bei der Martensitumwandlung entstehenden Kristalle gesucht werden.

Das Röntgenbild ergibt für eine Kennzeichnung des Martensits nach den bisher vorliegenden Untersuchungen zwei Merkmale:

1. die Unschärfe der Interferenzen und

2. die starke Streustrahlung, verbunden mit einer geringen Intensität hochindizierter Interferenzen.

Eine Linienverwischung kann allgemein entweder auf sehr kleine Kristalle oder auf die Inhomogenität der chemischen Zusammensetzung oder schließlich auf die Anwesenheit innerer Spannungen zurückgeführt werden. Die ersten beiden Tatsachen sind nach unseren Versuchen noch nicht mit Sicherheit anzunehmen. Dagegen ist die Anwesenheit innerer Spannungen in gehärtetem Material außer Zweifel. Auch daß die Linienschärfe etwa von 150° ab merklich und** mit steigender Temperatur langsam zunimmt, entspricht der Tatsache, daß sich dann die Spannungen ganz gleichartig verringern***.

Die starke Streustrahlung kann unserer heutigen Kenntnis nach nur darauf zurückgeführt werden, daß die Gitteratome nicht ihre ordnungsmäßigen Plätze einnehmen. Das klassische Beispiel hierfür ist die Temperaturbewegung, welche das Gitter dauernd in einem „aufgerauhten" Zustand erhält.

Die inneren Spannungen nehmen nun beim Anlassen wesentlich früher und andersartig ab als die Härte****, die zum größten Teil in einem schmalen Temperaturbereich abfällt. Dieser Verlauf entspricht anderseits

---

* H. Hanemann und L. Traeger, Stahl u. Eisen **46**, 1508—1514, 1926.

** N. Seljakow, G. Kurdjumow und N. Goodzow, a. a. O.; K. Honda und S. Sekito, Sc. Reports Tohoku Imp. Univ. **17**, 743—760, 1928.

*** G. Sachs, Metallwirtschaft **8**, 343—347, 1929.

**** G. Sachs, a. a. O.

anscheinend dem Verhalten der Streustrahlung und des Intensitätsverhältnisses verschiedener Linien, die bis 300°, soweit solche Aufnahmen mit starker Bremsstrahlung einen Schluß zulassen, fast unverändert bleiben, und sich erst danach deutlich ändern*. Wenn also überhaupt Störungen in der Anordnung der Gitteratome für einen Härtungseffekt verantwortlich gemacht werden können, so kommen hierfür vielleicht Abweichungen der Atome von ihren ordnungsmäßigen Plätzen in Frage. Ob ein solcher Zusammenhang tatsächlich vorliegt, können nur gleichzeitig eingehende Messungen der Intensitäten und der Festigkeitseigenschaften entscheiden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für die weitgehende Unterstützung unserer Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

* Vgl. hierzu insbesondere Fig. 1 bei G. Kurdjumow, a. a. O.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Elastizitätsmessungen mit Röntgenstrahlen.

Von **G. Sachs** und **J. Weerts** in Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1930.)

Versuchsanordnung zur Messung elastischer Formänderungen. — Versuche an gebogenem Duraluminblech. — Theorie der röntgenographischen Abbildung eines Deformationstensors. — Messung der Querdehnung. — Genauigkeit der Spannungsmessung. — Praktische Anwendung.

Die höchste Genauigkeit in der Bestimmung von Gitterkonstanten erzielt man im allgemeinen nur durch Vermessen von Interferenzen mit Glanzwinkeln nahe 90° bei genügender Auflösung. Solche Präzisionsverfahren ermöglichen zurzeit die Absolutbestimmung von Gitterkonstanten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ Å. Es lassen sich also Änderungen des Gitterparameters der Gebrauchsmetalle auf etwa $\pm 0{,}01\%$ ihres Wertes genau feststellen. Für technische Untersuchungen erscheint eine von uns kürzlich angegebene Vorrichtung* von besonderem Wert, mit der Präzisionsaufnahmen ohne weiteres auch an beliebig großen Prüfstücken gemacht werden können. Es besteht nunmehr grundsätzlich die Möglichkeit, örtliche elastische Formänderungen eines metallischen Körpers von bekanntem Ausgangsgitter direkt mittels Röntgenstrahlen zu messen und daraus auf die dazugehörigen Spannungen zu schließen.

Im folgenden entwickeln wir die Methode solcher Messungen und berichten über erste Versuche an einem besonders geeigneten Objekt.

Es zeigt sich, daß an Duralumin die für Elastizitätsmessungen erforderliche Genauigkeit bei Verwendung von Cu K_α-Strahlung ohne Schwierigkeiten erreicht werden kann. Beim wichtigsten Baustoff, Eisen, sind dagegen die erreichbaren elastischen Formänderungen so klein, daß die bisher erzielte Genauigkeit noch nicht ausreicht, wie vorläufige Versuche (Aufnahmen an Weicheisen mit Mo-Strahlung) bestätigten. Es soll versucht werden, die Genauigkeit soweit zu steigern, daß röntgenographische Spannungsmessungen auch an Bauteilen aus Eisen möglich werden, also auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Å.

---

* G. Sachs und J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481—490, 1930.

Versuchsdurchführung. Fig. 1 zeigt rechts eine Vorrichtung, in der ein Blechstreifen auf zwei Schneiden gelagert und unter dem Druck einer mittels Mikrometerschraube zu verschiebenden dritten Schneide gebogen werden kann. Die Vorrichtung wird, entsprechend der Fig. 1, so aufgestellt, daß der ausgeblendete Primärstrahl die Probe an der Stelle größter Durchbiegung senkrecht zu ihrer Oberfläche, und zwar auf der gezogenen Seite, trifft. Die zurückgeworfenen Interferenzen einer geeigneten Strahlung werden in der früher beschriebenen Weise auf einem Film aufgefangen, der so groß ist (13×18 cm^2), daß er von den letzten K_α-Interferenzen ganz und von den nächsten zum erheblichen Teil getroffen wird. Der dazu erforderliche Abstand zwischen dem bestrahlten Punkt der Probenoberfläche und dem Film wird mittels Stichmaßes eingestellt und nach Änderung der Durchbiegung der Probe mit Hilfe einer zweiten Mikrometerschraube, die die Biegevorrichtung mit der eingespannten Probe parallel zum Primärstrahl verschiebt, jedesmal wieder hergestellt.

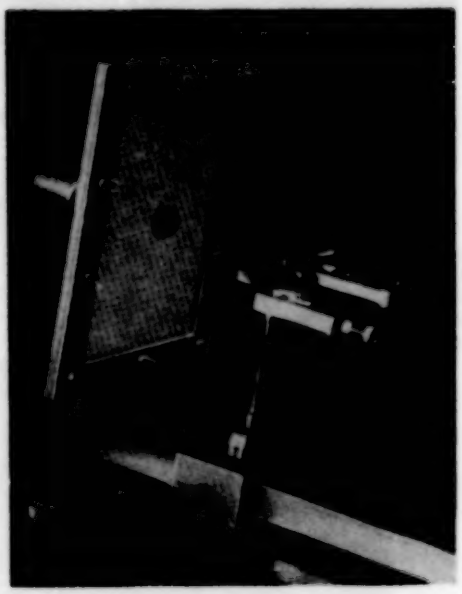


Fig. 1
Versuchseinrichtung zur röntgenographischen Bestimmung elastischer Gitterdeformationen
(etwa $^1/_6$ natürlicher Größe).

Als Material wählten wir wegen seiner großen Dehnung an der Streckgrenze ein veredeltes Duralumin (681 B$^1/_3$). Der gebogene Streifen hatte 1,01 mm Dicke bei 100 mm Auflagerabstand. Fig. 2 zeigt einige der mit Kupferstrahlung* gewonnenen Aufnahmen. Die Ausmessung der Interferenzkreise war dadurch erschwert, daß sie in einzelne Punkte aufgelöst sind. Immerhin erreichten wir durch jedesmal rund zehn Messungen über verschiedene Durchmesser eine genügende Genauigkeit für die Änderung der Gitterkonstante (vgl. Tabelle 2 und Fig. 5). Die Absolutgenauigkeit der Werte ist wohl auch wegen gewisser subjektiver Beeinflussung der Messungen geringer (vgl. die Absolutwerte in Tabelle 2).

---

* Die Aufnahmebedingungen waren die gleichen, wie früher mitgeteilt (G. Sachs und J. Weerts, a. a. O.). Abstand Probe-Film rund 80 mm, Belichtungszeit bei ruhendem Film 4 Stunden, bei Anwendung eines Drehfilms (siehe weiter unten) 5 Stunden.

Die Einzelmessungen zeigten überdies, daß auch in verspanntem Material die Interferenzen mit großen Ablenkungswinkeln innerhalb der

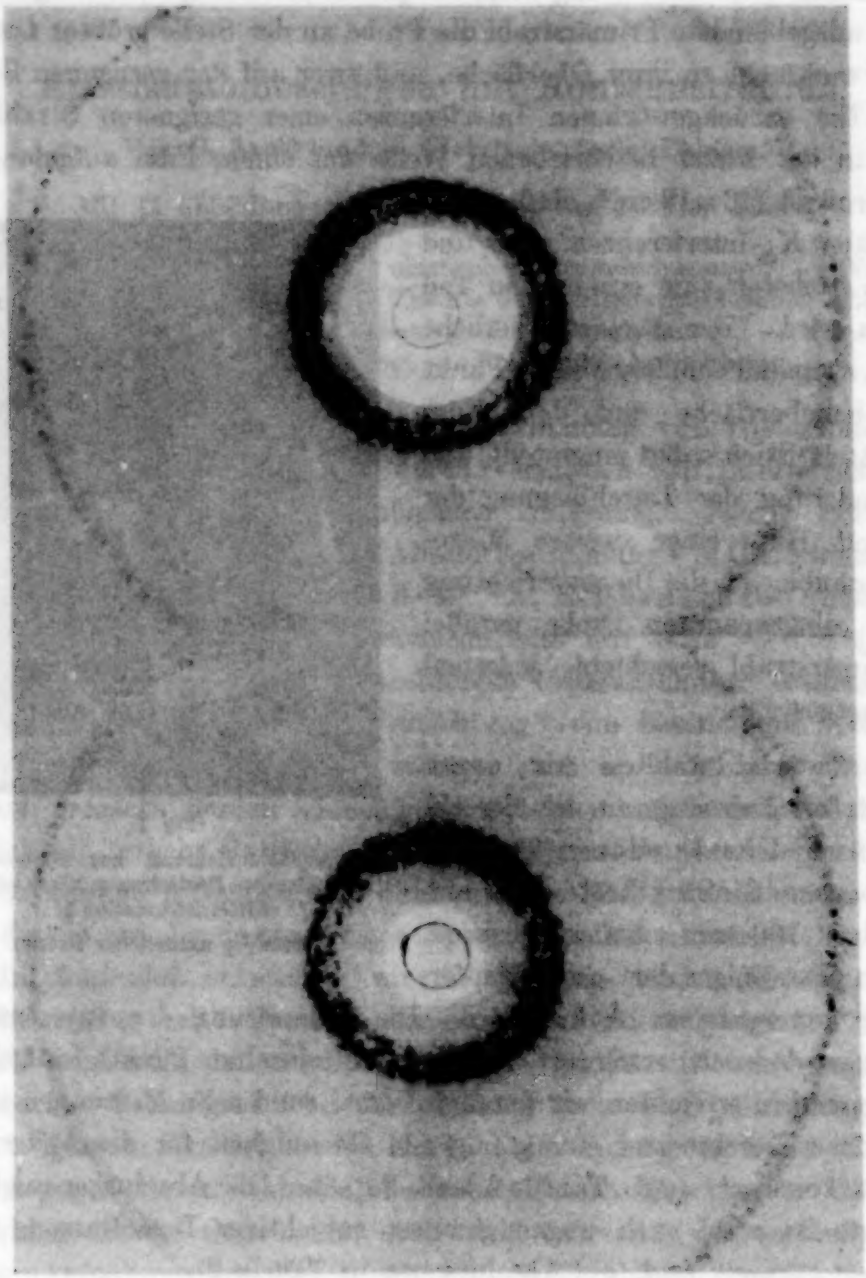


Fig. 2. Röntgenaufnahmen auf ruhendem Film von ungespanntem (rechts) und bis zur Streckgrenze gespanntem (links), veredeltem Duraluminblech ($^6/_{10}$ natürlicher Größe).

Fehlergrenzen auf Kreisen liegen, deren Mittelpunkt in die Blendenachse fällt. Die weiter unten gebrachte theoretische Untersuchung ergibt die Gründe hierfür.

Um daher die Auswertung zu vereinfachen und möglichst eine etwas größere Genauigkeit zu erzielen, haben wir eine weitere neuartige Vorrichtung ausgebildet, die in Fig. 3 dargestellt ist. Die Primärstrahlblende wird mit dem Filmträger während der Aufnahme mittels Schneckenrad und Schnecke stetig um ihre Achse gedreht. Mit dieser Vorrichtung erzielten wir die in Fig. 4 wiedergegebenen Aufnahmen, für die wir nunmehr schmale Filmstreifen wie früher* benutzten.

Fig. 2 und 4 zeigen nun anschaulich, daß mit zunehmender Verspannung die Interferenzkreise kleiner werden, also der Abstand der abbildenden Kristallflächen sich verringert. Für die Linien 511 beträgt die Verringerung der mittleren Durchmesser bis zur Streckgrenze auf den Original-

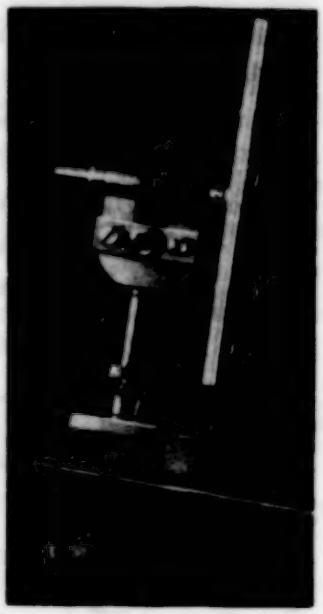


Fig. 3. Vorrichtung für Präzisionsaufnahmen auf Filmen, die während der Aufnahme um die Blendenachse gedreht werden (etwa $^1/_6$ natürlicher Größe).

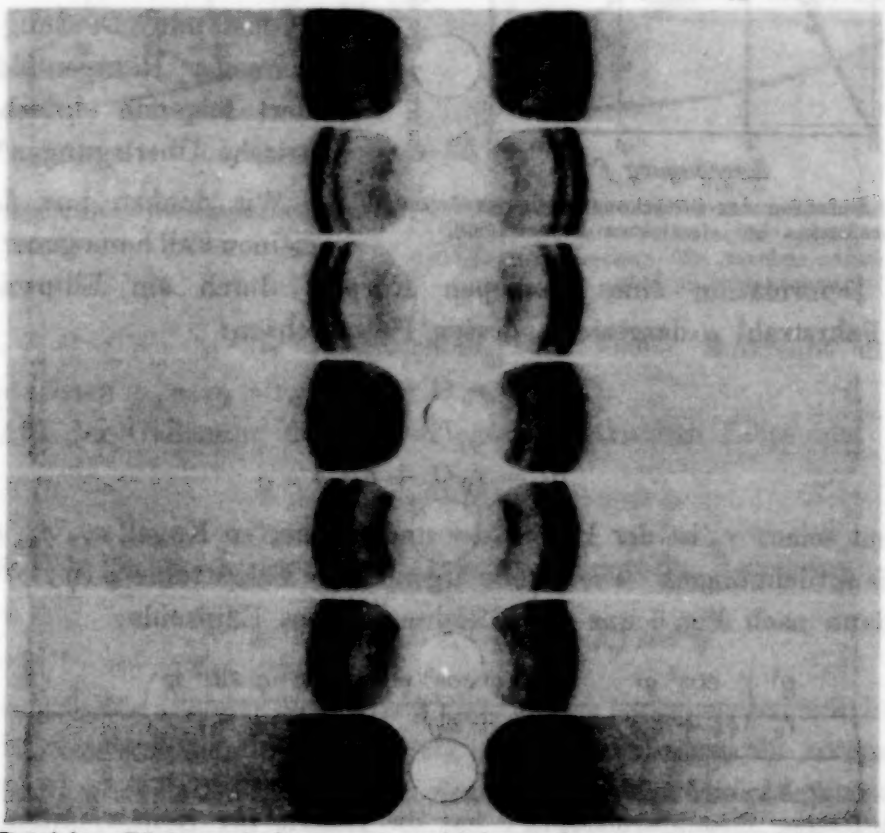


Fig. 4. Präzisions-Röntgenaufnahmen von verschieden stark gespanntem, veredeltem Dural-uminblech. (Drehfilme, $^6/_{10}$ natürlicher Größe.) Die beigeschriebenen Zahlen geben die Durchbiegung der Probe in Millimetern an.

* G. Sachs und J. Weerts, a. a. O.

filmen etwa $3^1/_2$ mm, in Fig. 2 und 4 etwa 2 mm. Daß hier eine Abnahme festgestellt wird, hängt mit der Lage des Röntgenstrahls zum Deformationstensor zusammen, worüber im nächsten Abschnitt eingehender zu sprechen ist.

Bei großen Durchbiegungen, welche bleibende Verformungen erzeugen, werden die Interferenzen dann unscharf, so daß der Ausmessung bald eine Grenze gesetzt ist. Dem entspricht die Krümmung in der Kurve der endgültig gewonnenen Änderung der Gitterkonstanten (Fig. 5). Die Verwendbarkeit des hier entwickelten Verfahrens ist also auf Fälle vorwiegend elastischer Beanspruchung eines zuvor nicht kaltverformten oder zwecks Entfernung der Eigenspannungen angelassenen Stoffes beschränkt.

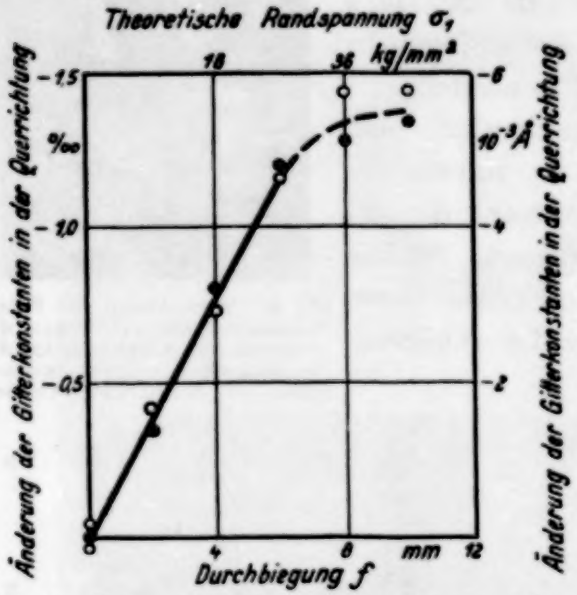


Fig. 5. Änderung der Gitterkonstanten veredelten Duralumins bei elastischer Deformation.

Röntgenographische Abbildung des Deformationstensors. Die vollständige Deutung derart gewonnener Röntgenbilder erfordert folgende einfache geometrische Überlegungen*.

Wir denken uns den allgemeinen Fall homogener elastischer Deformation eines isotropen Körpers durch ein Ellipsoid mit dem Fahrstrahl ϱ dargestellt, dessen Hauptachsen:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_1 &= r_0\,(1+\varepsilon_1),\\ \varrho_2 &= r_0\,(1+\varepsilon_2),\\ \varrho_3 &= r_0\,(1+\varepsilon_3) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

bekannt seien. r_0 ist der Radius der undeformierten Kugel, ε_1, ε_2, ε_3 sind die Hauptdehnungen. Die Größe irgendeines Fahrstrahls $\varrho\,(\varphi, \psi)$ ergibt sich dann nach Fig. 6 aus der Gleichung dieses Ellipsoids:

$$\frac{\varrho^2}{r_0^2}\left(\frac{\cos^2\varphi}{(1+\varepsilon_1)^2}+\frac{\sin^2\varphi\cos^2\psi}{(1+\varepsilon_2)^2}+\frac{\sin^2\varphi\sin^2\psi}{(1+\varepsilon_3)^2}\right)=1 \qquad (2)$$

* G. J. Aksenow, Journ. f. angew. Phys. **6**, 1929, Heft 2, 3—16 (russisch, mit deutscher Zusammenfassung), hat die Theorie der Röntgenuntersuchung elastisch gespannter Proben *allgemein* und in etwas anderer Form behandelt. Unsere Untersuchung erstreckt sich dagegen im wesentlichen auf die *versuchsmäßig* mit der erforderlichen hohen Genauigkeit feststellbaren Effekte.

in erster Näherung zu:

$$\frac{\varrho}{r_0} = 1 + \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sin^2\varphi - (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\sin^2\varphi\sin^2\psi. \tag{3}$$

In dem von uns untersuchten Falle unterliegt der bestrahlte Teil der Probe, wenn wir die Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen, sowie die geringen Querspannungen vernachlässigen, einem annähernd einachsigen Spannungszustand. Dessen Deformationsellipsoid hat die Hauptachse

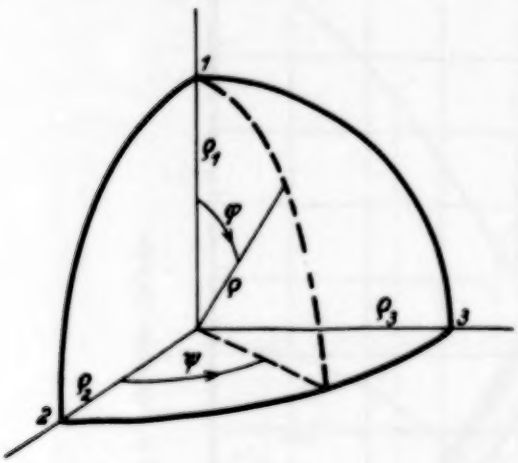


Fig. 6. Oktant eines Deformationsellipsoides.

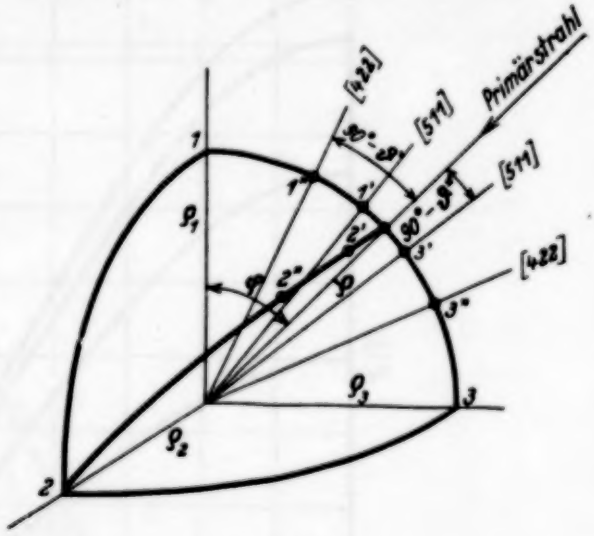


Fig. 7.
Primärstrahl und Normalen der reflektierenden Kristallflächen im Deformationsellipsoid. (*Anm. bei der Korrektur:* Die Bezeichnungen 3′ und 3″ sind zu vertauschen.)

$\varrho_1 = r_0(1 + \varepsilon_1)$ in der Längsrichtung der Probe, senkrecht dazu die Hauptachsen $\varrho_2 = \varrho_3 = r_0(1 + \varepsilon_2) = r_0(1 + \varepsilon_3)$.

Aus der Gleichung dieses rotationssymmetrischen Ellipsoids:

$$\frac{\varrho}{r_0} = 1 + \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sin^2\varphi \tag{4}$$

ergibt sich für die Änderung der Fahrstrahllänge die Beziehung:

$$\frac{\Delta\varrho}{r_0} = \frac{\varrho - r_0}{r_0} = \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sin^2\varphi, \tag{5}$$

die unmittelbar auch für die Änderung $\Delta d/d_0$ der Netzebenenabstände d_0 gilt.

Wir untersuchen nun den Fall, daß der Primärstrahl entsprechend Fig. 7 unter dem Winkel φ gegen die Richtung der Hauptdeformation ε_1 der einachsig gespannten Probe auftrifft. Aus Röntgenaufnahmen lassen sich zunächst nur die Fahrstrahllängen (Netzebenenabstände) bestimmen, welche in die Mantellinien des Normalenkegels der reflektierenden Flächen

fallen. Da jeder Normalenkegel vom Öffnungswinkel 2ϑ aus dem Deformationsellipsoid eine ellipsenähnliche Kurve ausscheidet, genügt die Kenntnis von je 4 Fahrstrahlen, und zwar derjenigen, welche gemäß Fig. 7 in die beiden senkrecht aufeinanderstehenden Ebenen $(\varrho\,\varrho_1)$ und $(\varrho\,\varrho_2)$ fallen. ϱ_2 ist hierbei senkrecht zu ϱ gelegt. Diese beiden Ebenen schneiden aus dem Deformationsellipsoid Ellipsen mit den Achsen ϱ_1 und ϱ_2 bzw. ϱ und ϱ_2 aus. Zu den Achsen ϱ_1 bzw. ϱ dieser beiden Ellipsen schließen

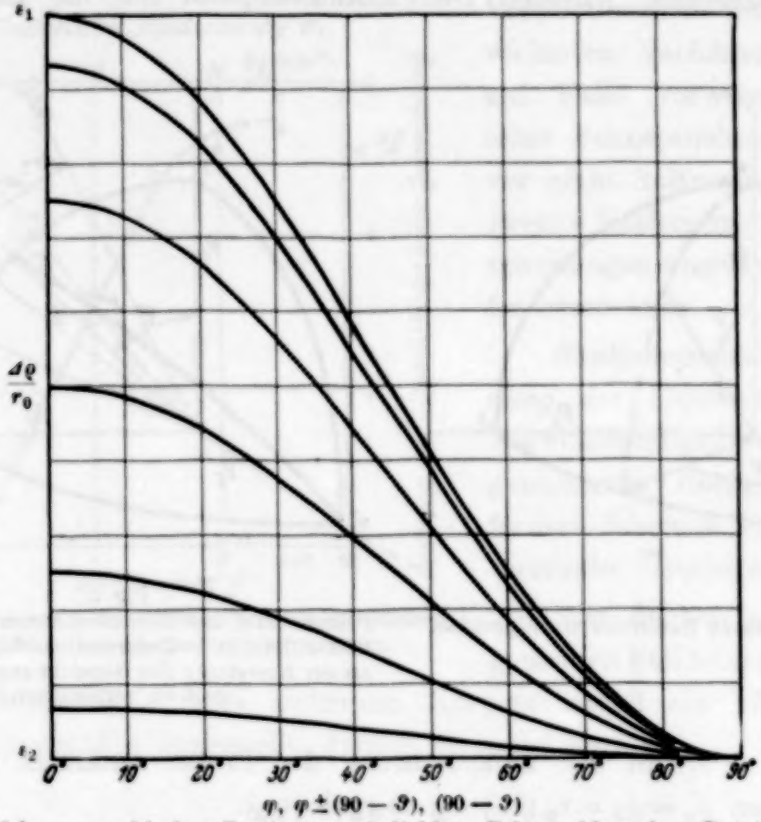


Fig. 8. Tafel zur graphischen Bestimmung beliebiger Fahrstrahlen eines Rotationsellipsoides von beliebig gegebenen Hauptachsen.

also die in ihrer Ebene liegenden Reflexionsnormalen die Winkel $\varphi \pm (90-\vartheta)$ bzw. $\pm (90-\vartheta)$ ein. Ihre Endpunkte sind in Fig. 7 mit 1 und 3 bzw. 2 (und symmetrisch zu ϱ mit 4) bezeichnet. Ihr Unterschied gegenüber dem undeformierten Gitter kann daher leicht aus einer graphischen Tafel, Fig. 8, entnommen werden. Die oberste Kurve gibt die Fahrstrahländerungen in der Ebene $(\varrho\,\varrho_1)$, also die Gleichung (5), in Abhängigkeit von φ, oder da wir ja den Fall betrachten, daß φ konstant und ϑ veränderlich ist, in Abhängigkeit von $\varphi \pm (90-\vartheta)$ an. Die anderen Kurven geben dann für Werte $\varphi = 15$, 30, 45, 60 und 75^0 die Werte $\Delta\varrho/r_0$ in den Ebenen $(\varrho\,\varrho_2)$ in Abhängigkeit von $(90-\vartheta)$ an. Diese Kurven sind, wie leicht einzusehen, der obersten ähnlich.

Worauf es uns ankommt, ist nun die Änderung der Netzebenenabstände in Richtung des Primärstrahls, der die gemessenen Winkel $90^0 - \vartheta$ mit den Normalen der reflektierenden Netzebenen einschließt. Für diese Reduktion der Netzebenenabstände kann bei Aufnahmen an Duralumin mit Cu K_α-Strahlung der Winkel $90^0 - \vartheta$ für jedes Flächensystem mit ausreichender Genauigkeit als konstant angesehen werden, und zwar $(90^0 - \vartheta')_{511\,(333)}$ zu etwa 7^0 und $(90^0 - \vartheta'')_{422}$ zu etwa $20^1/_2{}^0$. Die Abbildungsbedingungen lassen sich damit aus der Fig. 8 in einfacher Weise

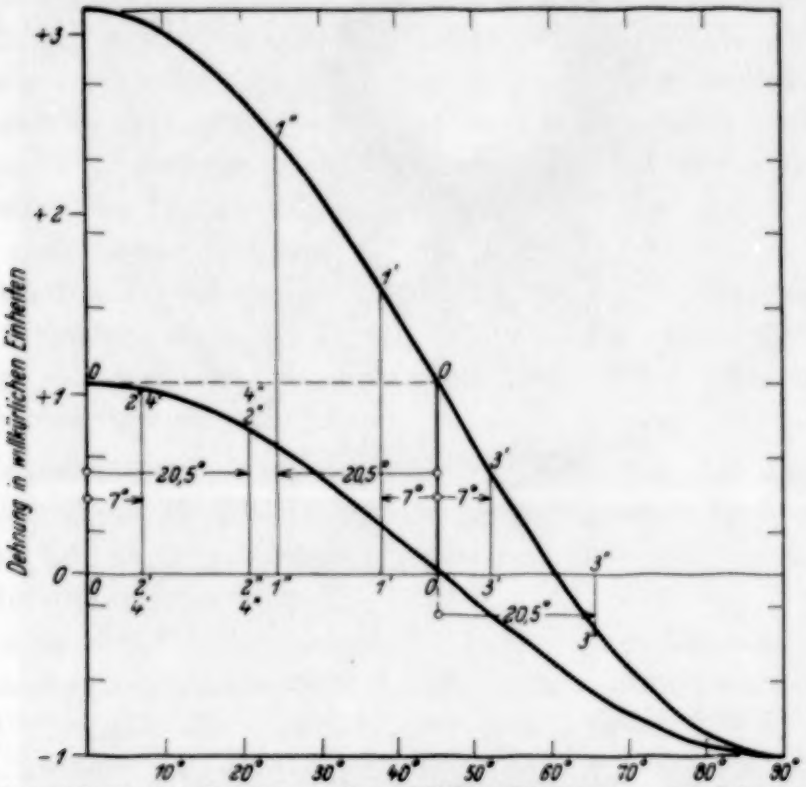


Fig. 9. Beispiel für die Ermittlung der Abbildungsbedingungen bei Schrägaufnahmen von einachsig gespanntem, veredeltem Duraluminblech. Primärstrahl unter 45° zur Achse der Hauptdehnung. Cu K_α-Strahlung.

annähernd überschlagen. In Fig. 9 ist ein Einzelbeispiel wiedergegeben. Das Verhältnis der Querdehnungen $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ zur Hauptdehnung ε_1 ist mit $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = -0{,}32$ angenommen und $\varepsilon_2 = -1$ gesetzt. In Fig. 9 entspricht die Strecke 0—0 der gesuchten Gitterdehnung in Richtung des Primärstrahls, 1′—1′ bis 4′—4′ bzw. 1″—1″ bis 4″—4″ den gemessenen Gitterdehnungen in den Richtungen 1′ bis 4′ bzw. 1″ bis 4″ der Fig. 7.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Tabelle 1 niedergelegt und ermöglicht die Auswahl der geeignetsten Prüfrichtung. Rein theoretisch wäre eine Bestrahlung parallel zur Achse der Hauptdeformation ε_1, also

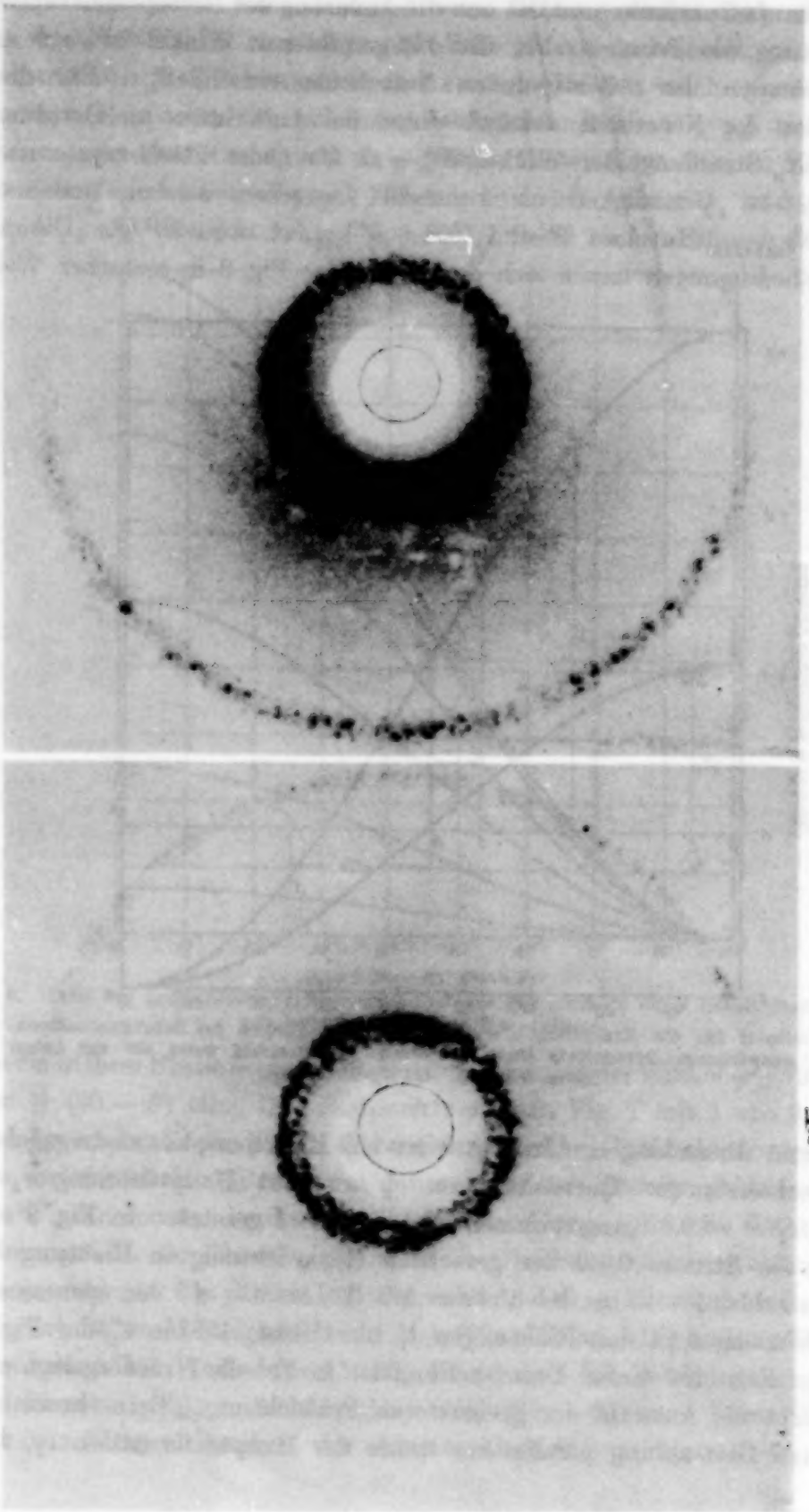


Fig. 10. Schrägaufnahmen von einseitig gespanntem, veredeltem Duraluminblech. Durchbiegung $f = 5$ mm.
φ = Winkel Primärstrahl–Achse der Hauptdehnung.

der größten Gitteränderungen zu wählen, d. h. in jedem Falle eine Richtung parallel zur Oberfläche der Probe. In der Richtung senkrecht zur Oberfläche erhält man dagegen nur einen durch die Poissonsche Konstante bestimmten Bruchteil der Hauptdehnung. Praktisch kann man jedoch mit dem Primärstrahl höchstens bis zu einem solchen Winkel an die Oberfläche der Probe herangehen, daß die abzubildenden Interferenzen nicht teilweise von der Probe selbst abgefangen werden, im vorliegenden Falle des Duralumins bis $\varphi = 180^0 - 2\,\vartheta_{422}$, etwa 42^0. Damit ist aber, wie aus Fig. 8 und Tabelle 1 entnommen werden kann, gegenüber einer Bestrahlung in der Querrichtung nichts gewonnen. Die Abweichungen der Interferenzlinien von der Kreisform sind ferner in diesem Falle so groß, daß die Anwendung eines Drehfilmes nicht möglich wäre. Auch erscheinen die Interferenzen bei solchen Aufnahmen infolge des schrägen Auftreffens der Primärstrahlen so stark verwaschen, daß sie nicht mehr genau auszumessen sind (vgl. Fig. 10).

Praktisch kommt also als Prüfrichtung nur die Querrichtung in Frage. Eine Diskussion der Abbildungsbedingungen für andere Prüfrichtungen erübrigt sich hier; sie sind der Tabelle 1 und Fig. 8 sinngemäß wie für die Querrichtung zu entnehmen.

Auswertung der Röntgenaufnahmen. Nach den vorstehenden Überlegungen waren die Röntgenaufnahmen in folgender Weise auszuwerten. Zu den mittels Glasmaßstabes gemessenen mittleren Durchmessern der vier Interferenzlinien 422 K_{α_1}, 422 K_{α_2}, 511 (333) K_{α_1}, 511 (333) K_{α_2} wurden die den Netzebenenabständen im kubischen Gitter entsprechenden Gitterkonstanten auf graphischen Tafeln abgelesen und die arithmetischen Mittel $a^* = a_0 + \Delta a^*$ für [511] bzw. [333] und $a^{**} = a_0 + \Delta a^{**}$ für [422] gebildet. a_0 ist die Gitterkonstante des ungespannten Stoffes. Jeder dieser beiden Werte war dann mit Hilfe der früher mitgeteilten Korrekturfunktion† nach einer durch die Abstandsfehler der betreffenden Aufnahme gegebenen, also für beide Werte gleichen Konstanten K zu korrigieren. Diese Konstante ist wegen der dem Deformationstensor entsprechenden Verschiedenheit der zu ermittelnden Werte $a^*_{\text{korr.}}$ und $a^{**}_{\text{korr.}}$ nicht ohne weiteres anzugeben; K bleibt daher zunächst im folgenden Ansatz unbekannt.

Der Abstandsfehler Δa ist für die von uns benutzte Anordnung allgemein anzusetzen mit†:

$$\Delta a = a \cdot K \cdot \operatorname{ctg} \vartheta \sin 4\,\vartheta. \tag{6}$$

† G. Sachs und J. Weerts, a. a. O., S. 484.

Tabelle 1. Einfluß der Meßrichtung auf die röntgenographisch zu messende elastische Deformation bei einachsigem Spannungszustand, bezogen auf die Querkürzung — 1. Beispiel: Duralumin, Cu K_α-Strahlung, Interferenzen 511 (...') und 422 (...''). Querkürzungsverhältnis angenommen zu $\mu = 0{,}32$.

φ^0	ε_φ	ε'_{φ_1}	ε'_{φ_3}	$\frac{\varepsilon'_{\varphi_1}+\varepsilon'_{\varphi_3}}{2}$	$\varepsilon'_{\varphi_2}=\varepsilon'_{\varphi_4}$	ε'_φ Mittel	$\varepsilon_\varphi-\varepsilon'_{\varphi_m}$	$\varepsilon''_{\varphi_1}$	$\varepsilon''_{\varphi_3}$	$\frac{\varepsilon''_{\varphi_1}+\varepsilon''_{\varphi_3}}{2}$	$\varepsilon''_{\varphi_2}=\varepsilon''_{\varphi_4}$	ε''_φ Mittel	$\varepsilon_\varphi-\varepsilon''_{\varphi_m}$
90	— 1,00	— 0,93	— 0,93	— 0,93	— 1,00	— $0{,}96_5$	— $0{,}03_5$	— 0,49	— 0,49	— 0,49	— 1,00	— $0{,}74_5$	— $0{,}25_5$
75	— 0,72	— 0,42	— 0,92	— 0,77	— 0,73	— 0,75	— 0,03	+ 0,39	— 0,96	— 0,29	— 0,76	— $0{,}52_5$	— $0{,}19_5$
60	+ 0,03	+ 0,52	— 0,37	+ 0,08	+ 0,02	+ 0,05	— 0,02	+ 1,57	— 0,89	— 0,34	— 0,10	— 0,22	+ 0,25
45	+ 1,07	+ 1,57	+ 0,57	+ 1,07	+ 1,03	+ 1,05	+ 0,02	+ 2,42	— 0,28	+ 1,07	+ 0,81	+ 0,94	+ 0,13
30	+ 2,09	+ 2,50	+ 1,64	+ 2,07	+ 2,05	+ 2,06	+ 0,03	(+ 3,02)	+ 0,67	(+ 1,85)	+ 1,72	(+ 1,79)	(+ 0,30)
15	+ 2,86	+ 3,04	+ 2,54	+ 2,79	+ 2,79	+ 2,79	+ 0,07	(+ 3,09)	+ 1,74	(+ 2,42)	+ 2,38	(+ 2,40)	(+ 0,46)

Tabelle 2. Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Probe	Durchbiegung	Gemessene Gitterkonstanten						Korrigierte Gitterkonstante	Gemessene Änderung		Änderung der Gitterkonstanten in der Prüfrichtung	
		422			511 (333)				422	511		
		K_{α_1}	K_{α_2}	Mittel	K_{α_1}	K_{α_2}	Mittel		$a^{**}-a_0$	a^*-a_0		
Nr.	f mm	a_1^{**} Å	a_2^{**} Å	a^{**} Å	a_1^* Å	a_2^* Å	a^* Å	a_0 Å	Δa^{**} 10^{-3} Å	Δa^* 10^{-3} Å	Δa 10^{-3} Å	$\Delta a/a_0$ ‰
1	0	4,0318	4,0312	4,0315	4,0335	4,0328	4,0332	4,0336				
	2	317	311	314	323	316	320		— 2,2	— 1,6	— 1,5	— $0{,}3_7$
	4	300	295	298	307	301	304		— 3,8	— 3,2	— 3,2	— $0{,}7_9$
	6	292	284	288	291	287	289		— 4,8	— 4,7	— 4,8	— $1{,}1_9$
	8	279	268	274	285	284	285		— 6,2	— 5,2	— $5{,}1_5$	— $1{,}2_8$
	10	266	(258)	262	281	(279)	280		— 7,4	— 5,6	— 5,4	— $1{,}3_4$
2	0	$4{,}0318_5$	4,0313	4,0316	4,0343	4,0337	4,0340	4,0345	} im Mittel ($4{,}0343_5$)			
3	0	312_5	305	309	339	332	336	342				
	2	311_5	302	307	327	321	324		— $3{,}6_5$	— $1{,}9_5$	— 1,7	— $0{,}4_2$
	4	301_7	292_5	297	315_5	307_2	311		— $4{,}6_5$	— $3{,}2_5$	— $3{,}0_5$	— $0{,}7_6$
	6	293	283	288	301	290	296		— $5{,}5_5$	— $4{,}7_5$	— 4,7	— $1{,}1_7$
	8	282	268_5	275	288	282	285		— $6{,}8_5$	— $5{,}8_5$	— 5,8	— $1{,}4_4$
	10	285	268	277	288	281	285		— $6{,}6_5$	— $5{,}8_5$	— 5,8	— $1{,}4_4$

Daher ist:

$$a^*_{\text{korr.}} = a^* + a^* K \operatorname{ctg} \vartheta^* \sin 4\,\vartheta^*. \tag{7}$$

Für die Änderung der Gitterkonstanten infolge der Deformation gilt:

$$a^*_{\text{korr.}} - a_0 = a^* - a_0 + a^* K \operatorname{ctg} \vartheta^* \sin 4\,\vartheta^* = \Delta a^*_{\text{korr.}}$$
$$= \Delta a^* + a^* K \operatorname{ctg} \vartheta^* \sin 4\,\vartheta^* \tag{8}$$

und ebenso:

$$\Delta a^{**}_{\text{korr.}} = \Delta a^{**} + a^{**} \operatorname{ctg} \vartheta^{**} \sin 4\,\vartheta^{**}. \tag{9}$$

Hierin kann nach den Regeln der Elastizitätstheorie gesetzt werden:

$$a^* = a^{**} = a = a_0 = \text{const}. \tag{10}$$

Ferner ist aus dem Deformationsellipsoid die Abweichung der Gitteränderungen $\Delta a^*_{\text{korr.}}$ und $\Delta a^{**}_{\text{korr.}}$ von der Gitteränderung in der Prüfrichtung Δa als Funktion des Glanzwinkels ϑ bestimmt (vgl. Tabelle 1):

$$\Delta a^*_{\text{korr.}} = \Delta a \cdot c\,(\vartheta^*) \sim \Delta a \cdot 0{,}96_5\dagger \tag{11}$$

und:

$$\Delta a^{**}_{\text{korr.}} = \Delta a \cdot c\,(\vartheta^{**}) \sim \Delta a \cdot 0{,}74_5\dagger \tag{12}$$

Damit wird:

$$\Delta a^* + C \cdot \operatorname{ctg} \vartheta^* \sin 4\,\vartheta^* = 0{,}96_5 \Delta a, \tag{13}$$

$$\Delta a^{**} + C \cdot \operatorname{ctg} \vartheta^{**} \sin 4\,\vartheta^{**} = 0{,}74_5 \Delta a. \tag{14}$$

Eine bequeme graphische Lösung der Gleichungen (13) und (14) zeigt Fig. 11††. Der Übersichtlichkeit wegen ist darin nur die Auswertung der

---

† Genau genommen müßten $c\,(\vartheta^*)$ und $c(\vartheta^{**})$ durch Näherungsverfahren bestimmt werden. Mit Rücksicht auf die an sich gegebene Meßgenauigkeit genügt es, sie aus den technischen Werten des Querkürzungsverhältnisses, entsprechend Fig. 8 und Tabelle 1, zu berechnen.

†† Dazu werden nach Fig. 11 die den gemessenen Gitterkonstanten a^* und a^{**} entsprechenden Werte Δa^* und Δa^{**} über der Korrekturfunktion $\operatorname{ctg} \vartheta \sin 4\,\vartheta$ eingetragen und durch diese Punkte zwei parallele Gerade so gelegt, daß sie auf der Ordinatenachse ($\operatorname{ctg} \vartheta \cdot \sin 4\,\vartheta = 0$, d. h. $\vartheta = 90^0$) zwei Werte abschneiden, welche die obige Beziehung erfüllen:

$$\frac{\Delta a^*_{\text{korr.}}}{\Delta a^{**}_{\text{korr.}}} = \frac{0{,}965}{0{,}745}.$$

Um diese verlangte Beziehung der beiden Abschnitte ohne weiteres zu erkennen, bringt man an der Achse in der gewählten Einheit eine doppelte Bezifferung an, deren Einheiten im Verhältnis $\frac{0{,}965}{0{,}745}$ stehen. Also für Δa^* die Bezifferung $\frac{1}{0{,}965}, \frac{2}{0{,}965} \cdots$, für Δa^{**} die Bezifferung $\frac{1}{0{,}745}, \frac{2}{0{,}745} \cdots$. Es ist nunmehr einfach zu verlangen, daß die beiden parallelen Geraden die durch den gleichen Zähler gekennzeichneten Werte in den neuen Bezifferungen abschneiden.

ersten Versuchsreihe (Aufnahmen auf ruhendem Film) als Beispiel wiedergegeben.

Ergebnisse der Untersuchung. Tabelle 2 bringt die Zahlenwerte und Fig. 5 das Endergebnis der Untersuchung. Danach verlaufen die Gitterdeformationen innerhalb der aus mechanischen Messungen als vorwiegend elastisch bekannten Gebietes praktisch linear mit der Durchbiegung, also auch mit der Randspannung. Der Beginn plastischer Verformung der Randzone wird durch ein Zurückbleiben der Gitterdeformation angezeigt.

1. Die von uns benutzte Versuchsanordnung gestattet zunächst die *unmittelbare röntgenographische Bestimmung des Querkürzungsverhältnisses* $\mu = -\varepsilon_2/\varepsilon_1$. Mit der Durchbiegung f ist die Hauptdehnung ε_1 der gezogenen Randfasern, bei Vernachlässigung der Querspannungen, durch die Gleichung:

$$\varepsilon_1 = \frac{6fh}{l^2} = 6{,}06 \cdot 10^{-4} f$$

gegeben, worin h die Dicke des Bleches (1,01 mm), l den Auflagerabstand (100 mm) bedeuten. Die Querdehnung ergibt sich aus der Geraden, die den gemessenen Änderungen der Gitterkonstanten über der Durchbiegung f im Gebiet vorwiegend elastischer Formänderungen nach Fig. 5 entspricht, zu $-1{,}90 \cdot 10^{-4} f$. Das Querkürzungsverhältnis des Duralumins ist also

$$\frac{1{,}90}{6{,}06} \sim 0{,}31.$$

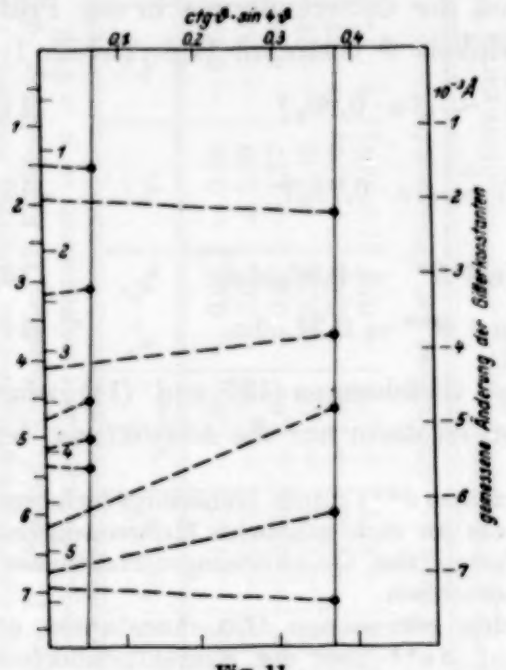


Fig. 11.
Beispiel für die graphische Abstandskorrektur gemessener elastischer Gitteränderungen.

Demgegenüber ergaben mechanische Messungen an veredeltem Duralumin 681 B* den Wert $\mu \sim 0{,}34$. Die Abweichung unseres Ergebnisses beträgt also rund 9% im Sinne kleinerer Querkürzung. Sie kann bei unserer Versuchsanordnung zwanglos durch die Vernachlässigung der endlichen Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen erklärt werden, die gegenüber der geringen Dicke des gebogenen Streifens erheblich ins Gewicht fällt. Dieser Nachteil der hier verwendeten äußerst einfachen Versuchseinrichtung kann natürlich durch Verwendung einer reinen Zugspannungen

* H. Sieglerschmidt, Metallwirtschaft 8, 843—846, 1929.

ausgesetzten Probe vermieden werden. Die endliche Eindringungstiefe wird dann durch die Abstandskorrektur erfaßt. Die Hauptdehnung müßte aber gesondert bestimmt werden. Als mittlere Eindringungstiefe würde sich in unserem Falle 9% der halben Probendicke, also rund 0,045 mm ergeben, ein durchaus plausibler Wert.

2. Die durch die Eindringungstiefe gegebene Abstandsschwankung einerseits und die Inhomogenität der Deformationen innerhalb des reflektierenden Volumens der gebogenen Probe anderseits bedingen eine Verbreiterung der Interferenzlinien. Diese ist aber verhältnismäßig so gering, daß sie die Ausmessung der Filme nicht erschwert. Daß die Linien auch bei verhältnismäßig hohen Spannungen noch fast unvermindert scharf erscheinen, zeigt außerdem, daß die Anisotropie der elastischen Eigenschaften der Kristalle praktisch keine Inhomogenität der elastischen Verzerrungen im Haufwerk zur Folge hat. Dies erklärt sich wohl daraus, daß die elastische Anisotropie bei Aluminium* und Aluminiumlegierungen** gering ist. Eine genauere Untersuchung der Linienschärfe soll noch am Messing (72 Gew.-% Cu) vorgenommen werden, dessen elastische Konstanten sehr stark richtungsabhängig sind***.

Erst beim Einsetzen deutlicher plastischer Formänderungen in der Randzone des Streifens, bei Durchbiegungen von 10 mm (vgl. Fig. 4) und mehr werden bei Duralumin die Linien des K_α-Dubletts in erheblichem Maße unscharf. Da bekanntlich in einem kristallinischen Stoffe nach bleibenden Verformungen innere Spannungen von mindestens der Größe der Streckgrenze entstehen, muß auch der Spannungszustand während der Belastung in entsprechendem Maße inhomogen sein. Schwankungen der Netzebenenabstände bis zu dem der Dehnung an der Streckgrenze entsprechenden Betrage von über 0,4%, die rund dreimal so groß sind wie die hier gemessenen größten Querkürzungen, verwischen aber das K_α-Dublett in starkem Maße. Eine andersartige Erklärung**** für die schon früher beobachtete † weitgehende Verschmierung der äußersten Reflexionen von Duralumin durch Verformung erübrigt sich somit.

3. Die Abweichungen der Meßpunkte von der elastischen Geraden in Fig. 5 entsprechen in der Tat der erwarteten Genauigkeit von $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ Å, d. i. etwa $\pm 0{,}01\%$ Dehnung. Die zugehörige *Normal-*

---

* E. Goens, Die Naturwissensch. **17**, 180, 1929.
** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **53**, 605—618, 1929.
*** M. Masima und G. Sachs, ebenda **50**, 161—186, 1928.
**** E. Schmid und G. Wassermann, Metallwirtschaft **9**, 421—425, 1930.
† Frhr. v. Göler und G. Sachs, ebenda **8**, 671—680, 1929.

spannung kann also für Duralumin bei Annahme eines Elastizitätsmoduls $E = 7350\ \mathrm{kg/mm^2}$ und eines Querkürzungsverhältnisses $\mu = 0{\cdot}32$ *auf etwa* $\pm 2\ \mathrm{kg/mm^2}$ *genau* bestimmt werden. Voraussetzung ist dabei, daß der Unterschied der Temperatur des Prüfstückes gegen die Bezugstemperatur der Gitterkonstanten des ungespannten Stoffes vernachlässigbar klein ist. Die anderenfalls an der röntgenographisch bestimmten Änderung der Gitterkonstanten anzubringende Korrektur beträgt für Duralumin etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Å je 1° C Temperaturdifferenz.

Die Bestimmung von elastischen Spannungen in Bauteilen aus homogenen, kubisch kristallisierenden Metallen kann nunmehr etwa nach folgendem Verfahren erfolgen. Die elastischen Konstanten E und μ des Werkstoffes werden den Literaturangaben entnommen, die genaue Gitterkonstante wird nötigenfalls durch eine besondere Aufnahme an einem spannungsfreien Stücke des Baustoffes festgestellt. An dem zu prüfenden Bauteil wird dann durch eine einzige Röntgenaufnahme in der beschriebenen Weise die Gitterkonstante in der Prüfrichtung bestimmt und aus dem Unterschied gegen die Ausgangskonstante unter Berücksichtigung der Prüftemperatur die örtlich wirksame Zugspannung berechnet*.

Bei der Entwicklung der Versuchseinrichtungen hat uns Herr P. Möller wertvolle Hilfe geleistet, in dessen Händen auch die röntgentechnischen Arbeiten lagen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat uns durch Gewährung von Mitteln zur Vervollständigung unserer Röntgenanlage in dankenswerter Weise unterstützt.

* Den Bau und Vertrieb vollständiger ortsbeweglicher Anlagen für technische Röntgenuntersuchungen, insbesondere für Spannungsmessungen, hat nach unseren Angaben die Firma Rich. Seifert & Co., Hamburg 13, übernommen.

Über Umwandlungen von festen Metallphasen.

I. Die tetragonale Gold-Kupferlegierung AuCu.

Von **U. Dehlinger** und **L. Graf** in Stuttgart.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1930.)

Röntgenographische Beobachtungen an Einkristallen: Direkte Formänderung des Gitters beim Übergang des kubischen Mischkristalls in die tetragonale Anordnung. — Auffindung eines Zwischenzustandes bei dieser Umwandlung. — Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit. — Festigkeitsmessung. — Einfluß einer Verformung auf die Tetragonalität. — Theoretisches: Atomistische Deutung des Zwischenzustandes. — Einfluß der freien Metallelektronen bei der Umwandlung.

Studien über die Umwandlungen der festen metallischen Phasen ineinander, wie sie im folgenden veröffentlicht werden sollen, können vielleicht die Kenntnis der Einflüsse erweitern, welche den Gitterbau und die Modifikation der Metalle bestimmen. Insbesondere ist dies möglich, wenn das neue Gitter sich nicht — wie bisher meist angenommen wurde — auf dem Umweg einer Art von Verdampfung und Kondensation aus dem alten bildet, sondern durch eine direkte Formänderung daraus entsteht. Dann muß eine röntgenographische Untersuchung möglichst weitgehend die Platzänderung der Atome während der Umwandlung erfassen; sie muß aber ergänzt werden durch Messungen der thermischen, elektrischen, magnetischen und dilatometrischen Veränderungen, sowie der Festigkeit während derselben.

Solche Untersuchungen wurden bisher nur in wenigen Fällen ausgeführt. Zu nennen sind hier die Arbeiten über die Vergütungsvorgänge in Legierungen* und über die Umwandlungen des Eisens**. Auch für nichtmetallische Gitter liegt nur weniges vor***.

Wie sich bei der Herstellung und Untersuchung von Einkristallen einer größeren Reihe von Metallen und Legierungen**** zeigte, sind diese

---

* O. Dahl, E. Holm, G. Masing, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **8**, 154, 1929; G. Masing, ebenda S. 187; E. Schmid und G. Wassermann, Metallwirtschaft **9**, 421, 1930.

** G. Kurdjumoff und E. Kaminsky, ZS. f. Phys. **53**, 696, 1928.

*** U. Dehlinger und R. Glocker, ZS. f. anorg. Chem. **165**, 41, 1927; U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **66**, 108, 1927; ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 127, 1929.

**** R. Glocker und L. Graf, ZS. f. anorg. Chem. **188**, 232, 1930; L. Graf, Stuttgarter Dissertation 1930. Daselbst ausführliche Angaben über die Herstellung der von uns verwandten Kristalle.

für die genannten Studien besonders brauchbar. So zeigten die Drehkristallaufnahmen der Gold—Kupferkristalle überraschende, bisher noch unbekannte Effekte, welche weitgehende Schlüsse auf den Mechanismus der Umwandlung erlaubten.

§ 1. *Anfangs- und Endzustand der Umwandlung von* AuCu. Die Gold—Kupferlegierung mit 50 At.-% Gold bildet bei Temperaturen unterhalb des bei 885° liegenden Schmelzpunktes Mischkristalle mit regelloser Atomverteilung. In Fig. 1 ist die Drehkristallaufnahme dieses Zustandes wieder-

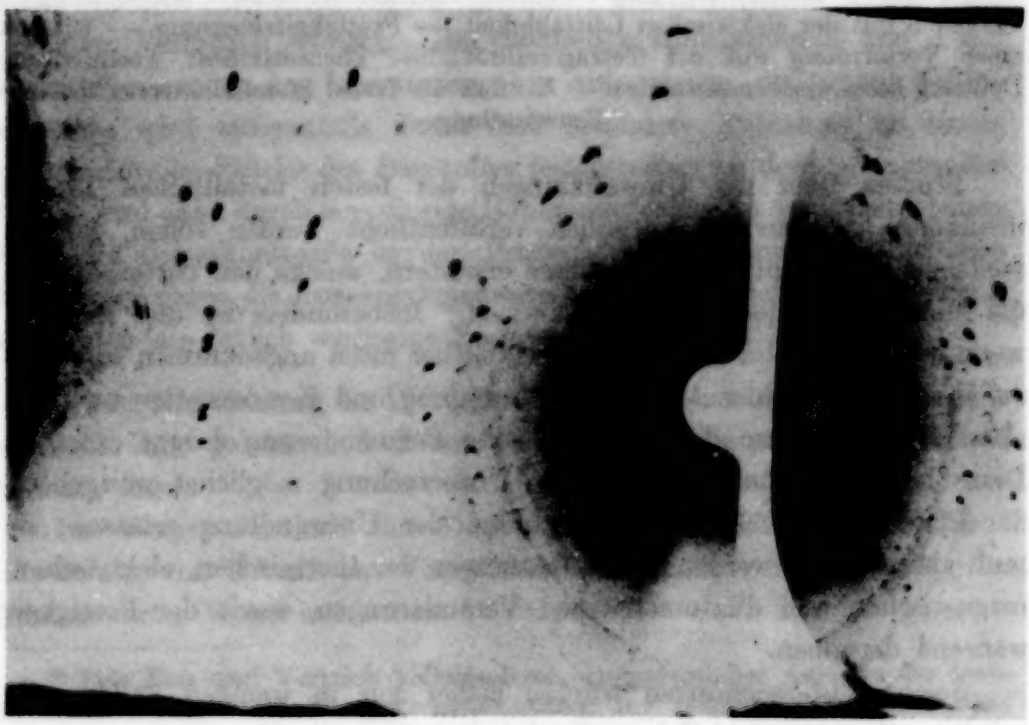


Fig. 1. Kubischer Mischkristall.

gegeben. Der aus der Schmelze erstarrte Einkristall von 40 mm Länge und 6 mm Durchmesser war von 750° abgeschreckt worden; bei der Aufnahme wurde er um seine Achse gedreht und an der bei der Erstarrung zuerst gebildeten Spitze mit Kupferstrahlung angestrahlt. Das Gitter ist kubisch flächenzentriert, die Würfelkantenlänge ist 3,86 Å*; aus dem Vegardschen Additivitätsgesetz würde sich 3,84 Å berechnen**.

* Als Eichsubstanz wurde Diamantpulver verwendet, dessen Gitterkonstante zu 3,5597 Å (W. Ehrenberg, ZS. f. Krist. **63**, 320, 1926) angenommen wurde.

** Siehe auch P. P. Ewald und C. Herrmann, Strukturbericht ZS. f. Krist. 1930.

Zwischen 420 und 385° geht dieser Mischkristall in eine Modifikation mit tetragonalem Gitter über, wie zuerst Johansson und Linde* gefunden haben. Der Zustand, welcher sich nach längerem Ausglühen unterhalb dieser Temperatur einstellt und daher als endgültiger Gleichgewichtszustand betrachtet werden kann (Endzustand), ist in Fig. 2 durch seine Drehkristallaufnahme charakterisiert. Die Aufnahme stammt von einem Stück desselben Kristalls wie in Fig. 1, das 3 Tage bei 320° geglüht wurde.

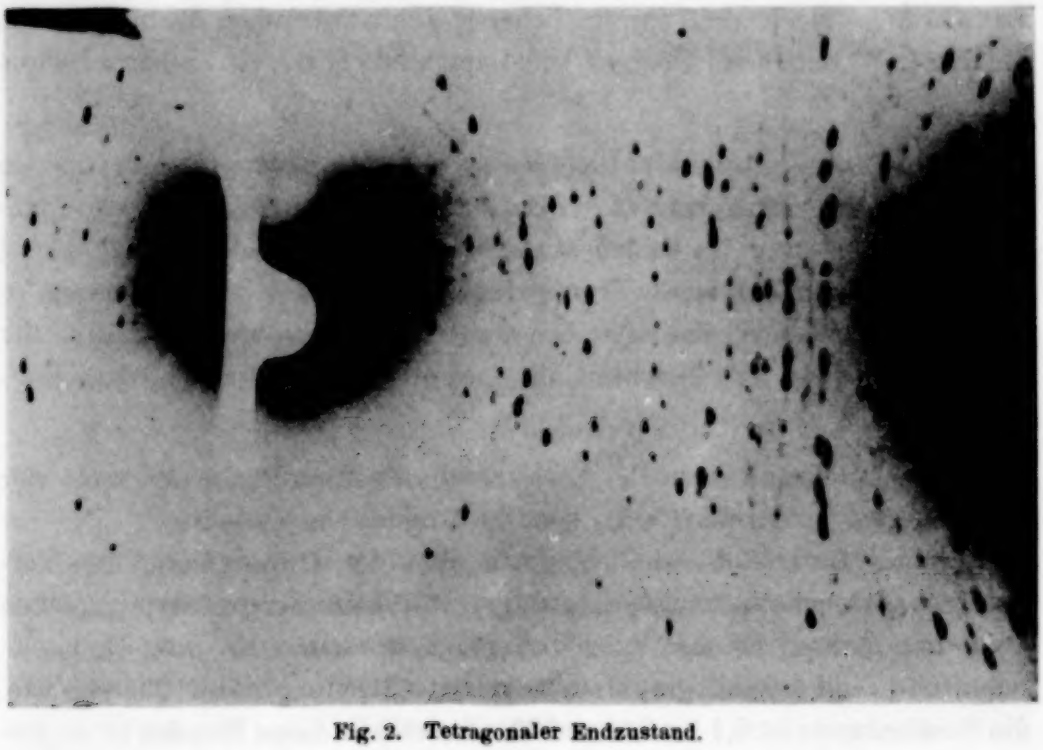


Fig. 2. Tetragonaler Endzustand.

Es liegt danach ein tetragonales Gitter vor mit den Kantenlängen $a = 3{,}95$, $c = 3{,}68$ Å, also $c/a = 0{,}932$. In der Aufnahme Fig. 2 unterscheiden wir drei Arten von Punkten:

1. „Unveränderte" Punkte, mit den Indizes 111, 200, 220, 311, 222 usw. Ihr Ablenkungswinkel hat sich beim Übergang ins tetragonale Gitter nur wenig geändert.

2. „Tetragonale" Punkte, mit den Indizes 002, 202, 113 usw. Sie treten infolge der Tetragonalität an anderer Stelle auf.

3. Überstrukturpunkte, nämlich 001, 110, 201, 112, 310, 300, 203, 312. Das Auftreten dieser gemischten Indizes zeigt, daß die vier Atome

* C. H. Johansson und I. O. Linde, Ann. d. Phys. **78**, 439, 1925; **82**, 449, 1927.

der flächenzentrierten Grundzelle nicht mehr strukturell gleichwertig sind, sondern daß Kupfer- und Goldatome auf die vier Plätze regelmäßig verteilt sind*. Ihre tetragonalen Basiskoordinaten lauten dann:

$$2\,\text{Au}: 000,\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0,$$
$$2\,\text{Cu}: \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2},\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2},$$

Das Volumen der Grundzelle ergibt sich aus den Röntgendaten im Anfangs- und Endzustand innerhalb der Fehlergrenzen gleich, nämlich zu 575 Å^3. Nach den empfindlicheren dilatometrischen Messungen von G. Grube** tritt beim Übergang ins tetragonale Gitter eine geringe Dichtezunahme ein.

§ 2. *Kristallographische Beobachtungen bei der Umwandlung.* Wie ein Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt, sind die Azimutwinkel der „unveränderten Punkte" in beiden Aufnahmen die gleichen. Da diese Winkel die Orientierung des Kristalls in bezug auf die Stabachse bestimmen, so kann man schließen, daß sich bei der Umwandlung nur die Länge der kubischen Achsen des Mischkristalls, nicht aber ihre Richtung zur Stabachse geändert hat.

In einem Quadranten der Drehkristallaufnahme Fig. 2 sind nicht nur *ein* tetragonaler Punkt (002), sondern drei solche enthalten. Der ursprüngliche Einkristall erhält demnach bei der Umwandlung drei aufeinander senkrecht stehende tetragonale Gitter, keine der drei ursprünglichen kubischen Achsen ist also dabei bevorzugt worden. Das mikroskopische Schliffbild zeigt kristallographisch orientierte Streifungen des Querschnitts, die Streifenbreite ist 0,1 bis 0,5 mm***. Innerhalb dieser Streifen ist augenscheinlich ein einheitliches tetragonales Gitter in einer der drei möglichen Richtungen vorhanden. Die letzten Röntgenlinien größter Auflösung zeigten das $K\alpha$-Dublett scharf getrennt, was für die Größe des einheitlichen Gitters eine untere Grenze von ungefähr 1 μ ergibt. An den Grenzen dieser Streifen müssen dann starke Spannungen auftreten. Wie die Fig. 2 zeigt, haben diese Spannungen zu Verformungen geführt. Außer den den drei Gittern bestimmter Orientierung entsprechenden Punkten treten nämlich hier Debyelinien auf, welche beweisen, daß auch Gitterteile anderer Orientierung, wenn auch nur in kleiner Menge, anwesend sind. Äußerlich machen sich diese Spannungen und Verformungen durch eine geringe Verbiegung des

* C. H. Johansson und I. O. Linde, l. c.
** G. Grube, ZS. f. anorg. Chem., im Druck.
*** Siehe auch die Fig. 19 bei L. Nowack, ZS. f. Metallkde. **22**, 94, 1930.

Stabes bemerkbar*. Wird der Stab der Fig. 2 auf Temperaturen über 410° erhitzt, so geht er in einen kubischen Mischkristall über, dessen Drehkristallaufnahme keinen Unterschied gegenüber Fig. 1 aufweist. Auch die Debyelinien verschwinden dabei.

Durch die vorstehenden Beobachtungen scheint erwiesen zu sein, daß hier das kubische Gitter sich durch direkte Formänderung in das tetragonale umwandelt.

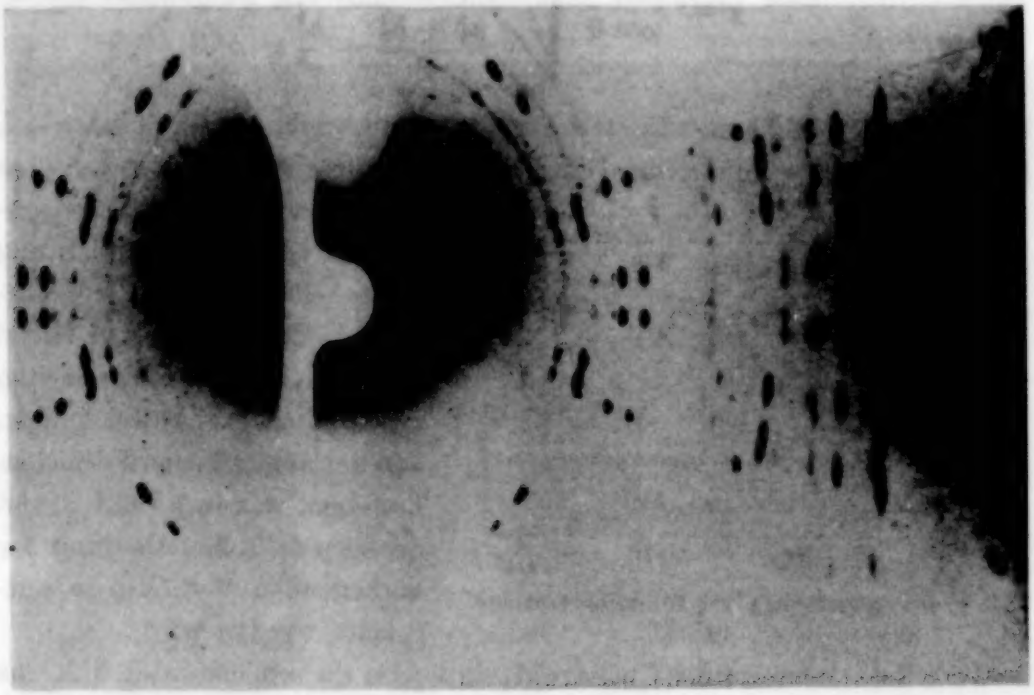


Fig. 3. Zwischenzustand.

§ 3. *Röntgenographische Definition eines Zwischenzustandes.* Die Umwandlung des kubischen Mischkristalls in die regelmäßige Atomverteilung tetragonaler Symmetrie geht stets über einen instabilen Zwischenzustand vor, dessen Drehkristallaufnahme Fig. 3 wiedergibt. In diesem Bilde sind die Überstrukturlinien stark verbreitert, die Linien des tetragonal-flächenzentrierten Gitters dagegen ganz scharf. Nur die letzten Linien größter Auflösung sind so weit verbreitert, daß das $K\alpha$-Dublett nicht mehr aufgelöst ist. Die Gitterkonstanten, insbesondere das Achsenverhältnis, sind also genau definiert. Innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,01 Å ergaben sich dieselben Werte wie für den Endzustand (§ 1). Die Verbreiterung der Überstrukturlinien ist nicht gleichmäßig. Die Netzebenen,

* Trotzdem ließen die Stäbe sich nach der Erstarrung ohne Mühe aus dem dickwandigen Graphittiegel herausziehen.

welche der Baiss (001) ungefähr parallel sind, geben wesentlich schärfere Reflexionen als die dazu senkrechten. Die kohärenten Gitterstücke, deren Größe durch die Verbreiterung bestimmt wird, sind also in Richtung der tetragonalen Achse größer als senkrecht zu ihr. In Fig. 4 sind die als Differenz zu benachbarten normalen Punkten gemessenen Verbreiterungen mit den nach der Formel*

$$\chi = \frac{0{,}90\,\lambda}{\cos\vartheta}\sqrt{\frac{\frac{h_1^2+h_2^2}{l_1^2\,a^4}+\frac{h_3^2}{l_3^2\,c^4}}{\frac{h_1^2+h_2^2}{a^2}+\frac{h_3^2}{c^2}}}$$

berechneten verglichen. Dabei ist χ die Halbwertsbreite im Winkelmaß, l_1 die Länge des kohärenten Gitterstückes in Richtung der a-Achse in Einheiten der Kantenlänge a gemessen, l_3 dasselbe in Richtung der c-Achse, und ϑ der Glanzwinkel. Es ergibt sich im Mittel $l_1 = 40$, $l_3 = \infty$, jedoch scheinen systematische Abweichungen von der angegebenen Formel zu bestehen, was in § 9 auf Grund der atomistischen Deutung der vorliegenden Verhältnisse aufgeklärt werden wird.

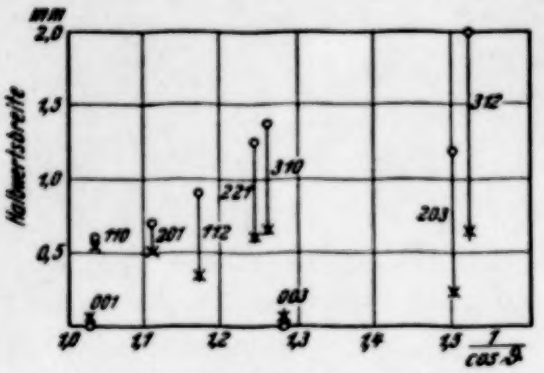


Fig. 4. Verbreiterung der Überstrukturpunkte.

Die Schwächung s der Überstrukturlinien im Zwischenzustand, d. h. das Verhältnis ihrer Intensität in diesem Zustand zu der im Endzustand, wurde photometrisch bestimmt. Es wurde von dem gleichen Kristallstück eine Drehkristallaufnahme im Zwischenzustand und eine zweite im tetragonalen Endzustand angefertigt, das Verhältnis der Schwärzung gleichliegender Überstrukturlinien auf beiden Aufnahmen bestimmt und mit dem gleichfalls bestimmten Schwärzungsverhältnis normaler Linien dividiert. So ergab sich folgende Schwächung:

Für	(110)	$s = 0{,}67 \pm 0{,}05$
	(201)	0,68
	(312)	0,62

Kleine Unterschiede in der Einstellung machen sich bei der Drehkristallaufnahme durch große Intensitätsveränderungen bemerkbar. Deshalb ist

* M. v. Laue, ZS. f. Krist. **64**, 115, 1926; O. Böhm, ebenda **69**, 17, 1929.

die Fehlergrenze groß. Wegen der in § 8 besprochenen Tatsachen scheint aber eine eindeutige Messung an vielkristallinen Proben nicht möglich zu sein. Innerhalb der Fehlergrenzen aber zeigt sich s vom Glanzwinkel ϑ unabhängig.

§ 4. *Verlauf der Umwandlung kubisch-tetragonal.* Der *Zwischenzustand* stellt sich ein, wenn die Gold—Kupferschmelze in dem zur Einkristallherstellung bestimmten Tiegel innerhalb etwa 40 Minuten vom Erstarrungspunkt gleichmäßig auf Zimmertemperatur abgekühlt wird.

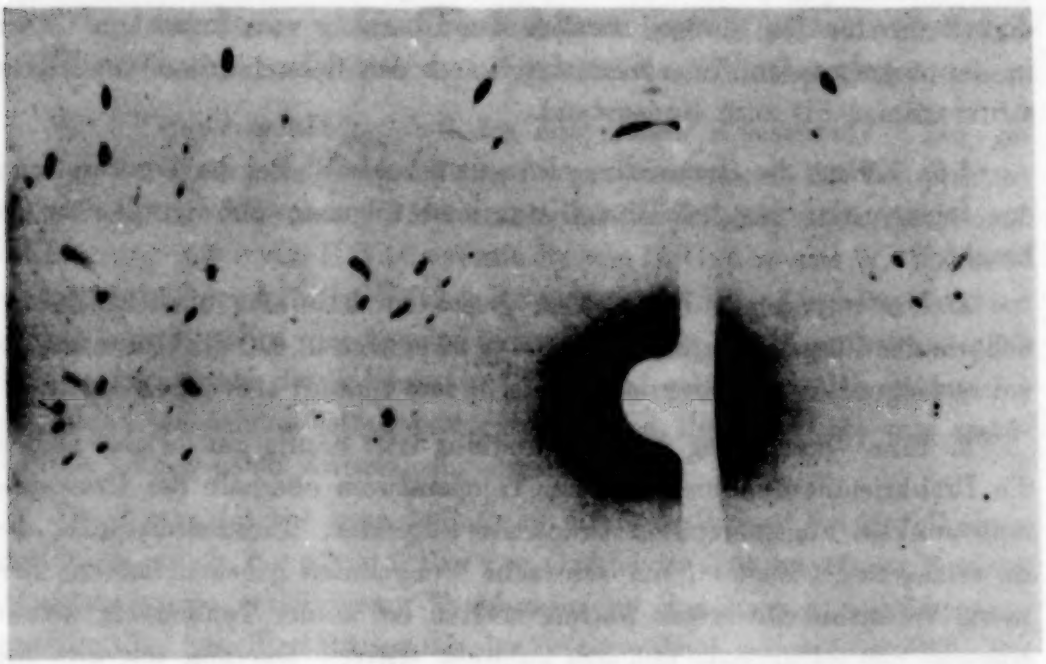


Fig. 5. Übergang des kubischen Gitters in tetragonale Form.

Die Drehkristallaufnahme Fig. 5 gibt nun einen Hinweis darauf, wie der Übergang des kubischen Gitters in den Zwischenzustand erfolgt ist. Das aufgenommene Präparat war im dickwandigen Schmelztiegel in Wasser abgekühlt worden, also wesentlich schneller als oben auf Zimmertemperatur gebracht worden, ohne jedoch wie das Präparat Fig. 1 abgeschreckt zu sein. Wie man sieht, ist ein Teil der Punkte scharf geblieben, ihre kubische Gitterkonstante wäre 3,85 Å. Eine Achse dieses Gitters aber hat sich schon verkürzt. Die „tetragonalen" Punkte nämlich sind zu einem Bande ausgezogen, das sich nach größeren Ablenkungswinkeln erstreckt. Die Bänder zeigen außerdem, daß sich noch keine bestimmte Länge der tetragonalen Achse eingestellt hat. Sie erstrecken sich aber nicht bis zu den $c/a = 1$ entsprechenden Stellen, das kubische Gitter ist also schon hier

ganz verschwunden. Überstrukturpunkte sind noch nicht sichtbar. Auch diese Beobachtungen zeigen den in § 3 festgestellten direkten Verlauf der Umwandlung.

Der Zwischenzustand selbst (Fig. 3) geht nach längerem Glühen allmählich in den *Endzustand* (Fig. 2) über. Bei 300° sind einige Stunden Glühzeit erforderlich, um jede merkbare Verbreiterung der Überstrukturlinien zu beseitigen, bei 380° nur 15 Minuten.

Die Auffindung des Zwischenzustandes ermöglicht es, zwei Stadien der Umwandlung zu unterscheiden, die mit ganz verschiedener Geschwindigkeit durchlaufen werden, nämlich den Übergang vom kubischen Gitter in den tetragonalen Zwischenzustand und das Scharfwerden der Überstrukturlinien bis zum Endzustand.

§ 5. *Verlauf der Umwandlung tetragonal-kubisch.* Bei der Umwandlung des tetragonalen ins kubische Gitter sind folgende Schwierigkeiten zu beachten:

1. Der tetragonale Zustand ist genau zu definieren hinsichtlich der Schärfe der Überstrukturlinien. Es ist ja zu erwarten, daß die Umwandlung vom tetragonalen Zwischenzustand aus anders verläuft als vom Endzustand.

2. Eine Verzögerung der Umwandlung tritt häufig ein. Dabei zeigen die Drehkristallaufnahmen der von Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes abgeschreckten Präparate folgendes: Einkristallstücke, die im tetragonalen Zustand nur schwache Debyelinien gegeben hatten, also wenig verformte Gitterteile hatten, zeigten bei keiner Temperatur *nebeneinander* das tetragonale und das kubische Gitter. Dagegen war dies bei einer vielkristallinen Probe der Fall, die von 430° abgeschreckt war. Hier sind also die verschieden orientierten Einzelkörner ungleichmäßig überhitzt worden.

Um einem Normalfall der Umwandlung möglichst nahe zu kommen, wurden Einkristallstäbe mehrere Tage bei 320° geglüht und die Schärfe der Überstrukturlinien durch eine Röntgenaufnahme kontrolliert, darauf wurden einzelne Proben von verschiedenen Temperaturen abgeschreckt. Vor dem Abschrecken wurden die Proben 20 Minuten auf der Abschrecktemperatur gehalten.

Man erhielt dann folgende Gitterkonstanten:

abgeschreckt von 320°:	$a = 3{,}95$;	$c = 3{,}68$ Å;	$c/a = 0{,}932$,
380 :	3,94;	3,70 Å;	0,939,
392 ;	3,93;	3,73 Å;	0,947.

Bei höheren Temperaturen trat stets der kubische Mischkristall auf. Unsere Beobachtungen an Einkristallen bestätigen also die ausführlicheren Messungen Gorskys* an vielkristallinem Material in der Richtung, daß das tetragonale Achsenverhältnis mit steigender Temperatur sich dem Wert $c/a = 1$ nähert, diesen aber nicht stetig erreicht, sondern daß schon vorher das Gitter sehr schnell die kubische Symmetrie annimmt. Für den umgekehrten Vorgang zeigt dasselbe die oben besprochene Fig. 5.

Auf allen Aufnahmen mit tetragonaler Symmetrie blieben die Überstrukturpunkte scharf. Wurden die Proben aber von Temperaturen über 380° abgeschreckt, so nahm ihre Intensität beträchtlich ab. Auf Aufnahmen kubischer Symmetrie waren niemals Überstrukturpunkte zu sehen.

§ 6. *Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands.* Zur genauen Bestimmung der Umwandlungstemperaturen wurde der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands an Einkristallstäben bestimmt. Die Messung wurde von H. Vaupel mit der von G. Grube und W. Weber** entwickelten Apparatur im Stickstoffstrom ausgeführt. Die beim Erhitzen und Wiederabkühlen gewonnenen Kurven sind in Fig. 6 enthalten. Die Temperatur wurde dabei linear um 2,5°/Min. geändert. Die Kurve (*a*) geht aus vom stabilen tetragonalen Endzustand, die Kurve (*b*) vom metastabilen tetragonalen Zwischenzustand des § 3.

Die Kurve (*a*) hat nach anfänglich linearem Verlauf bei 280° C einen deutlichen Knick, der schon früher von Grube an vielkristallinem Material gefunden wurde. Bei dieser Temperatur ist der Beginn des röntgenographisch festgestellten Rückgangs der Tetragonalität anzunehmen***. Bei 450° zeigt die Kurve einen innerhalb der Meßgenauigkeit sprunghaften Übergang in einen neuen Zustand mit linearem Verlauf des Widerstands, welcher als der des kubischen Mischkristalls anzusprechen ist. Beim Rückgang der Temperatur erfolgte dieser Sprung erst bei 380°. Vermutlich war die Umwandlung tetragonal-kubisch stark überhitzt.

Der Zwischenzustand [Kurve (*b*)] hat zu Anfang einen beträchtlich höheren spezifischen Widerstand als der Endzustand. Trotzdem liegt der erste Knick bei derselben Temperatur von 280° wie in Kurve (*a*). Dann geht der Widerstand langsam zurück. Zweifellos entspricht das dem Schärferwerden der Überstrukturlinien, welches auf den Röntgenaufnahmen

---

* W. Gorsky, ZS. f. Phys. **50**, 64, 1928.

** G. Grube, l. c.

*** Röntgenographisch hat Gorsky (l. c.) von 300° ab einen Rückgang der Tetragonalität beobachtet.

von 360° ab innerhalb der Meßzeit zu beobachten war (§ 4). Schließlich mündet Kurve (*b*) in Kurve (*a*) ein.

Es ist sehr bemerkenswert, daß jede einzelne Wendung dieser Widerstandskurven in Parallele zu Beobachtungen im Röntgenbild gesetzt werden kann, insbesondere der Unterschied zwischen tetragonalem Zwischen- und Endzustand sehr deutlich wird.

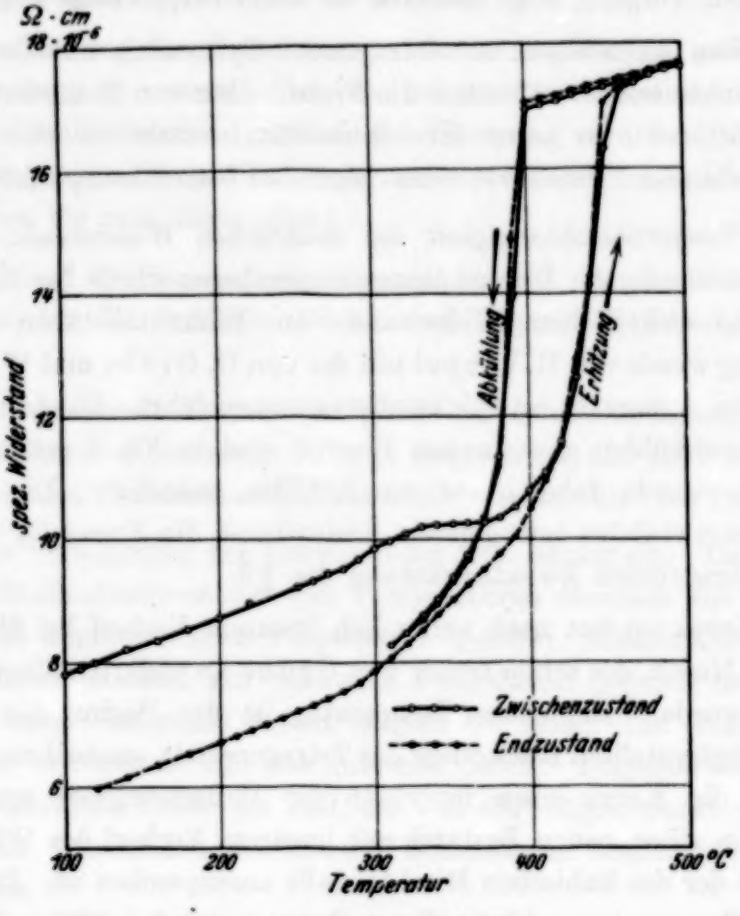


Fig. 6. Elektrischer Widerstand.

§ 7. *Festigkeitseigenschaften.* Auf den Drehkristallaufnahmen erscheinen Debyelinien, welche ein Anzeichen für eine stattgefundene Verformung sind, erst im tetragonalen Endzustand (§ 1), noch nicht dagegen im Zwischenzustand, obgleich doch schon hier starke Spannungen bestehen müssen (§ 2). Daraus wurde geschlossen, daß der Zwischenzustand einen viel höheren Verformungswiderstand besitzt als der Endzustand, was durch folgende Versuche an der Zerreißmaschine bestätigt wurde.

Es wurden dazu Einkristallstäbe von ungefähr 5 mm Durchmesser in der Mitte auf 40 mm Länge hin um 1 mm abgeätzt, um sicher einen

Bruch innerhalb dieser Länge zu erhalten. Darauf wurde der dünnere Teil poliert, die Stäbe eingespannt und bei langsam steigender Belastung im Mikroskop mit 20facher Vergrößerung beobachtet. Diejenige Spannung, bei welcher zuerst Gleitlinien sichtbar wurden, wird im folgenden als Fließfestigkeit bezeichnet*. Außerdem wurde die Zugfestigkeit und Dehnung in der üblichen Weise bestimmt. So erhielt man folgende Werte:

	Zwischenzustand		Endzustand		Reines Kupfer
	Kristall Nr.		Kristall Nr.		
	12	14	12	10	
Fließfestigkeit kg/mm² . .	60	56,6	3,6	8,3	1,9
Zugfestigkeit kg/mm² . . .	64	70,3	32,5	35	15
Dehnung %	—	6	35	—	90

Die beiden Kristalle Nr. 12 hatten die gleiche Orientierung, die Stabachse fiel nämlich in die Richtung [118]. Sie stammen von einem langen Einkristallstab, von dem eine Hälfte direkt im Zwischenzustand, die andere nach fünftägigem Glühen bei 320° im Endzustand zerrissen wurde. Zum Vergleich wurde ein Einkristall aus reinem Kupfer in derselben Weise untersucht.

Man bemerkt die überraschende Tatsache, daß der endgültige tetragonale Zustand fast ebenso weich ist wie das reine Kupfer. Nur der tetragonale Zwischenzustand ist hart. Es treten also genau dieselben Effekte auf wie bei der Wärmebehandlung der vergütbaren Legierungen**. Nach der herrschenden Ansicht ist aber dort die Vergütung an das Auftreten einer zweiten Phase gebunden***, was bei unseren Einkristallen nach § 2 und 4 sicher auszuschließen ist, da ja schon in Fig. 5, die dem Zwischenzustand vorangeht, kein kubisches Gitter mehr vorhanden ist.

§ 8. *Einfluß einer Verformung auf die Tetragonalität.* Die später zu besprechende Auffassung, nach welcher die Valenzelektronen im Metall die primäre Ursache für die Umwandlung bilden, ließ einen Rückgang der Tetragonalität bei der Verformung erwarten, der durch folgende Versuche bestätigt wurde.

Zwei Einkristallstücke im Zwischenzustand und im tetragonalen Endzustand wurden flach gehämmert und so stark gewalzt, daß viele Risse

* G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig 1923.

** Für vielkristallines AuCu siehe L. Nowack, ZS. f. Metallkde. **22**, 94, 1930.

*** G. Masing, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **8** (Berylliumarbeiten), 154, 187, 1929.

auftraten. Von den Präparaten wurden Debyeaufnahmen angefertigt; in Fig. 7 ist die Aufnahme des gehämmerten Zwischenzustandes wiedergegeben.

Auf dieser Debyeaufnahme sind die Linien (111) und (222) ganz scharf, alle anderen Linien sind verwaschen und zwar um so stärker, je mehr die betreffende Linie beim Übergang in ein tetragonales Gitter gleichen Volumens von ihrem Platz rückt. Somit liegt nach der Debyeaufnahme

Fig. 7. Gehämmertes AuCu.

ein tetragonales Gitter mit sehr kleiner und verwaschener Tetragonalität vor. Die Konstanten des Gitters mit der annähernd größten Tetragonalität sind dabei:

$$a = 3{,}88\,\text{Å}; \quad c = 3{,}83\,\text{Å}; \quad c/a = 0{,}988.$$

Wie man sieht, ist das Zellvolumen innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem des Mischkristalls. Bei einer Verformung des Endzustandes ging die Tetragonalität nur bis $c/a = 0{,}97$ zurück.

Bekanntlich* übt eine Verformung zwei Wirkungen auf das Metall aus: eine Druckwirkung, welche zu elastischen Deformationen der einzelnen Gitterteile führt, und eine Aufspaltung der großen Körner in submikroskopische Gleitlamellen. Da beim Rückgang der Tetragonalität die Dichte abnimmt (§ 1), so kann nach thermodynamischen Grundsätzen die erstere Wirkung nicht die Ursache für diese Änderung eines stabilen Zustandes sein, man muß also die Aufspaltung der Körner dafür verantwortlich machen. Auch ein ohne Druckwirkung in der Zerreißmaschine gedehnter Einkristall zeigte daher einen Rückgang der Tetragonalität.

§ 9. *Atomistische Deutung des Zwischenzustands.* Im Zwischenzustand sind die Röntgenlinien des flächenzentriert-tetragonalen Gitters annähernd ebenso stark und scharf ausgebildet wie im Endzustand; dagegen sind die

* U. Dehlinger, Ann. d. Phys. **2**, 749, 1929; H. Mark und J. Hengstenberg, ZS. f. Phys. **61**, 435, 1930.

Überstrukturlinien schwächer und stark verbreitert. Die diesem Sachverhalt entsprechende Atomanordnung geht aus folgenden Überlegungen hervor:

In einem kohärenten tetragonalen Gitterverband seien m Cu- und m Au-Atome enthalten. Liegen nach § 1 alle m Cu-Atome in Ebenen $(001)_0$ und alle m Au-Atome in Ebenen $(001)_{1/2}$, so sind die Überstrukturlinien ebenso stark und scharf wie die übrigen Linien. Liegen dagegen p der Cu-Atome auf Ebenen $(001)_{1/2}$ und dafür p Au-Atome auf Ebenen $(001)_0$, wobei $p < 1/2$, so ist die Intensität der Überstrukturlinien um den Faktor $s = (1 - 2\,p/m)^2$ geschwächt, da p Atome zu den Überstrukturlinien einen

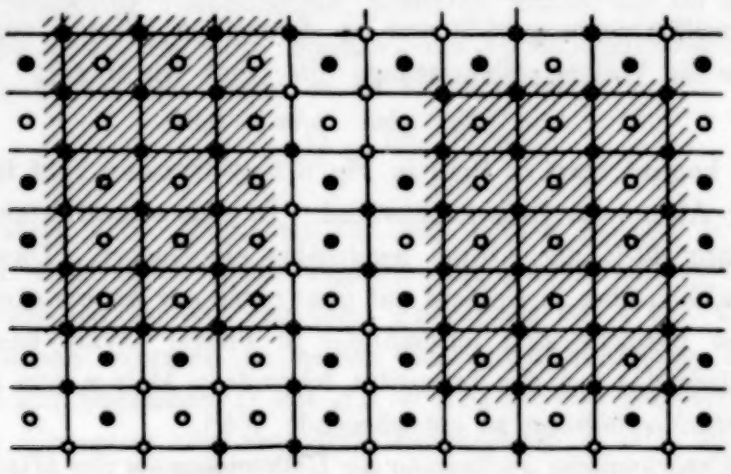


Fig. 8. Atomverteilung im Zwischenzustand.

Anteil entgegengesetzter Phase beitragen, der sich gegen p weitere aufhebt. Entsprechend der verminderten Anzahl von Wellenzügen, die zu der Intensität beitragen, erscheint die Linie im Verhältnis $1 - 2\,p/m$ breiter. Außerdem kann eine weitere Verbreiterung eintreten, die von der Verteilung der p „falsch eingebauten" Atome abhängt. Schwankt z. B. deren Dichte innerhalb der Ebene (001) periodisch, so können die gleichen Überlegungen angestellt werden, wie sie für eine periodisch wechselnde Verrückung aus der idealen Gitterlage ausgeführt wurden*. Auch hier wird im allgemeinen eine Verbreiterung eintreten, die wesentlich größer ist als die, welche allein aus der Berücksichtigung der Anzahl der mitwirkenden Atome folgen würde. Ebenso ist ein anderer Verlauf mit ϑ zu erwarten, was die in Fig. 4 beobachteten Abweichungen erklären kann.

Einen genaueren Aufschluß über die Verteilung der falsch eingebauten Atome gibt die Messung des elektrischen Widerstands (§ 6). Danach ist

* U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927.

der Widerstand des Zwischenzustands höher als der des Endzustands, und zwar um 25 % des Widerstandsunterschieds zwischen Endzustand und kubischem Mischkristall. Dieser erhöhte Widerstand muß davon herrühren*, daß ein Teil der Atome des Zwischenzustands noch so wie im Mischkristall verteilt sind, also auf ein Cu-Atom nach jeder Richtung hin im Mittel ein Au-Atom folgt. Angenähert werden nach dem Gesetz von Matthiessen 25 % der Atome diese Verteilung haben. Die Hälfte davon ist in der oben gebrauchten Sprechweise falsch eingebaut. Aus der Widerstandsmessung wäre also $p/m = 0{,}12$ zu schätzen, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert steht, welcher aus der Intensitätsmessung erhalten wird. Diese Intensitätsmessung (§ 3) war an demselben Kristall vorgenommen worden wie die Widerstandsmessung. Sie ergab im Mittel:

$$s = 0{,}65, \quad \text{also} \quad p/m = 0{,}09.$$

Somit kommt man zu dem in Fig. 8 angedeuteten Bild für die Verteilung der Atome im Zwischenzustand. In den schraffierten Bereichen sind ungefähr 80 % der Atome regelmäßig eingelagert. Diese Bereiche gehen allmählich über in Gebiete mit ganz regelloser Atomverteilung. Alle schraffierten Bereiche sind miteinander in Phase. Wäre das nicht der Fall, so würde das aus der Intensität folgende p kleiner sein als der aus der Widerstandserhöhung zu entnehmende Wert.

§ 10. *Ursprüngliche Auffassung der Umwandlungen von Mischkristallen.* Die bei Gold—Kupfer und in einigen anderen lückenlosen Mischkristallreihen** beobachteten Umwandlungen wurden bisher nach G. Tammann*** durch die Annahme erklärt, daß die ungeordnete Verteilung der chemisch verschiedenen Atome des Mischkristalls durch Diffusion in eine strukturtheoretisch regelmäßige übergeht. Diese Annahme schien röntgenographisch bestätigt durch das Auftreten der Überstrukturlinien, welche durch die regelmäßige Anordnung bedingt sind. Soweit röntgenographische oder dilatometrische**** Messungen vorliegen, war mit dem Erscheinen der Überstrukturlinien eine Zusammenziehung des Gitters verbunden.

---

* Nach G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, beträgt die durch die Aufteilung und Deformation des Gitters bewirkte Widerstandserhöhung bei der Verformung der Metalle höchstens 2%.

** Bei CuAu und Cu_3Au: N. Kurnakow, S. Zemczuzny und J. Zasetabelew, Metallkde. **17**, 31, 1925; C. H. Johansson und I. O. Linde, l. c.; G. Grube, l. c.; E. Schiebold, M. Leblanc und K. Richter, Ann. d. Phys. **86**, 929, 1928; Bei Cu—Pt: C. Johansson und I. O. Linde, l. c. Bei $CdMg_3$ und $MgCd_3$: G. Grube und U. Dehlinger, ZS. f. anorg. Chem., im Druck.

*** G. Tammann, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen. Leipzig 1919. ZS. f. anorg. Chem. **107**, 15, 1919.

**** Siehe G. Grube, l. c.

Thermodynamisch läßt sich der isotherme Übergang von der regelmäßigen in die regellose Anordnung der Atome beschreiben durch die Gleichung

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \tag{1}$$

worin T die absolute Temperatur, ΔF, ΔU, ΔS die Änderung der freien Energie bzw. der Inneren Energie und der Entropie bedeuten. Nach der statistischen Thermodynamik* enthält die Entropie eines Mischkristalls mit unregelmäßiger Anordnung chemisch verschiedener Atome ebenso wie diejenige einer flüssigen Lösung oder einer gasförmigen Mischphase einen von der Temperatur unabhängigen, positiven Anteil, der im Kristall mit regelmäßiger Anordnung fehlt. Seien N_1 und N_2 die regelmäßig eingebauten Mengen der beiden Atomarten, so ist dieser Anteil:

$$\Delta S_0 = K \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!\, N_2!}, \tag{2}$$

und zwar stets > 0. Nach dem für feste Körper gültigen Nernstschen Wärmesatz stellt diese Größe zugleich den ganzen Entropieunterschied zwischen regelmäßiger und regelloser Anordnung bei $T = 0$ dar. Haben die spezifischen Wärmen in beiden Zuständen denselben Temperaturverlauf, so gilt Gleichung (1) mit $\Delta S = \Delta S_0$ für alle Temperaturen. Ein freiwilliger Übergang aus den ganz regelmäßigen in eine weniger regelmäßige oder in die regellose Verteilung findet nach dem zweiten Hauptsatz dann statt, wenn

$$\Delta F < 0.$$

Ist der Zuwachs der inneren Energie ΔU positiv, was nach der Dichtevergrößerung anzunehmen ist, so tritt dies bei Erhöhung der Temperatur ein. Umgekehrt wird sich beim Übergang zu niederen Temperaturen eine regelmäßigere Anordnung einstellen**. So wäre die allmähliche Abnahme der Tetragonalität bei AuCu zu erklären.

Die stets gefundene Existenz eines scharfen Umwandlungspunktes und die große Geschwindigkeit der Umwandlung bereiten der geschilderten Auffassung gewisse Schwierigkeiten. Schon diese Tatsachen scheinen ein tieferes Eingehen auf die Gitterkräfte notwendig zu machen.

§ 11. *Die Beteiligung der Valenzelektronen bei der Umwandlung.* Nach den vorliegenden Untersuchungen bildet sich bei der Umwandlung des kubischen regellosen Mischkristalls das tetragonale Gitter überall scharf

* Siehe z. B. K. F. Herzfeld, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik III, 2, S. 274, 1925.

** Siehe auch W. Schottky, Thermodynamik. Leipzig 1929. S. 379.

und mit der endgültigen Tetragonalität aus, ohne daß die Atome vollständig geordnet sind (§ 3 und 9). Außerdem wächst die Ordnungsgeschwindigkeit der Atome noch bei Temperaturen, bei welchen das tetragonale Gitter sich schon dem kubischen nähert (§ 4). Die Ordnung der Atome kann also nicht die direkte Ursache der Gitterumbildung sein, sondern es muß ein dritter Faktor anwesend sein, welcher für den Eintritt der Tetragonalität und ihre Größe verantwortlich zu machen ist und gleichzeitig die Atome in die regelmäßige Anordnung zu bringen sucht. Diesen Faktor bilden zweifellos die freien (Valenz-) Elektronen des Metalls.

Diese Metallelektronen haben alle Eigenschaften, welche zur Erklärung der experimentellen Befunde nötig sind. Die von Hume-Rothery sowie Westgren und Phragmen aufgestellte Regel, nach welcher der Gittertypus der Legierungen von der Konzentration der Valenzelektronen abhängt*, zeigt die Möglichkeit ihrer Einwirkung auf die Gitterform. Dasselbe geht aus der kürzlich gefundenen Verschiedenheit der Gitterkonstanten von α- und β-Eisen** hervor.

Die einzelnen Valenzelektronen treten durch das ganze Gitter hindurch miteinander in Wechselwirkung. Wenn der Zusammenhang des Gitters durch eine Aufspaltung bei der Verformung unterbrochen und damit die Kohärenz der Elektronenwellen gestört wird, so werden auch die Wechselwirkungskräfte kleiner. So kann der Rückgang der Tetragonalität bei der Verformung in ähnlicher Weise erklärt werden wie die Abnahme der remanenten Magnetisierung beim Hämmern des Eisens.

Auch der Rückgang der Tetragonalität mit steigender Temperatur würde ebenso zustande kommen wie die Abnahme der Magnetisierung bei Annäherung an den Curiepunkt***. Dieser selbst entspricht hier dem scharfen Übergang in vollständig kubische Symmetrie.

Schließlich können die Valenzelektronen auch den thermodynamischen Bedingungen einer Umwandlung genügen. Selbstverständlich hängt ihre innere Energie von der Gitterform ab. Aber auch in ihre Entropie geht die Kristallsymmetrie ein. Nach Bethe haben in einem Kristall kubischer Symmetrie die Elektronenterme — ausgenommen die S-Terme — eine

---

* W. Hume-Rothery, Journ. Inst. Metals **35**, 313, 1926; A. Westgren und G. Phragmen, ZS. f. anorg. Chem. **175**, 80, 1928; siehe auch die Bemerkung von V. M. Goldschmidt, ZS. f. phys. Chem. **133**, 397, 1928.

** R. Bach, Helv. Phys. Acta **2**, 95, 1929.

*** Herr Fischbeck, Tübingen, hat in einer Diskussion der Arbeit von G. Grube (l. c.) darauf hingewiesen, daß die hier gefundene Temperaturabhängigkeit des Volumens und Widerstandes der beim Übergang von α- in β-Eisen weitgehend ähnlich ist.

wesentlich höhere Richtungsentartung als bei tetragonaler und niedrigerer Symmetrie*. Einer Entartung der Elektronenterme entspricht aber ein temperaturunabhängiges positives Glied in ihrer Entropie, ebenso wie jede an einem Gasmolekül ausführbare Symmetrieoperation ein Zusatzglied zu der chemischen Konstanten des Gases zur Folge hat**. Somit kann man den Valenzelektronen eine von der Gitterform abhängige, von der Anordnung der verschiedenen Atome aber weitgehend unabhängige freie Energie nach Gleichung (1) zuschreiben, wobei der Ausdruck (2) für ΔS_0 durch ein ebenfalls positives, aber nur von der Kristallsymmetrie abhängiges Glied zu ersetzen ist.

Es ist noch zu diskutieren, ob nicht andere Faktoren als die Valenzelektronen einen Übergang des Gitters in tetragonale Symmetrie verursachen könnten, ohne daß die Atomverteilung tetragonal wird. Alle derartigen Faktoren müssen eine bestimmte Richtung auszeichnen können. So käme in Betracht eine Drehung der Atomrümpfe in die tetragonale Achsenrichtung. Wie aber z. B. aus dem Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments hervorgeht, haben die einfach positiv geladenen Atome von Kupfer, Silber und Gold, welche das Metallgitter bilden, Kugelsymmetrie. Ihre Drehung kann daher keinen Einfluß auf die Gittersymmetrie haben. Weiter ist zu diskutieren die Bildung von Dipolen, entweder durch Polarisation der Atomrümpfe selbst oder durch abwechselnde Umladung aufeinanderfolgender Netzebenen. Nach den Rechnungen von Hund*** tritt eine Polarisation in Kristallgittern nur dann auf, wenn Atome mit stark verschiedener Polarisierbarkeit anwesend sind. Es bilden sich dann Schichtengitter aus. Es sind aber im Zwischenzustand die aufeinanderfolgenden Netzebenen vollständig gleichartig und von einer Verschiebung dieser Netzebenen ist nichts zu bemerken. So scheint auch diese Annahme nicht mit den Tatsachen verträglich zu sein.

Zum Schluß ist noch die Frage zu beantworten, welche Rolle die Atomanordnung bei der Umwandlung spielt, warum insbesondere die Tetragonalität nur bei einer Zusammensetzung von ungefähr gleichen Teilen Gold und Kupfer sich einstellt. Die Antwort ergibt sich, wenn man die Stabilität eines Gitters betrachtet, dessen Elektronen schon tetragonale Symmetrie angenommen haben, dessen Atomverteilung aber noch vollständig regellos ist. Tetragonale Achse eines solchen Gitters kann jede der drei kubischen Achsen des Ausgangszustandes werden. Somit gibt

---

* H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929.
** Siehe z. B. W. Schottky, Thermodynamik, S. 263ff.
*** F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 835, 1926.

es für die Valenzelektronen drei verschiedene Einstellungsmöglichkeiten, welche denselben Eigenwert haben. Findet eine Wechselwirkung zwischen diesen Einstellungen statt, so bildet sich wie in optisch aktiven Molekülen* nach der Wellenmechanik eine neue Eigenfunktion aus, in der die drei Einstellungen in symmetrischer Weise enthalten sind, die also wieder kubisch ist. Nun zeigt die Erfahrung**, daß Gitterumbildungen, bei welchen kein Platzaustausch der Atome nötig ist, mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich gehen. So wird auch der Übergang von einer tetragonalen Einstellung zur anderen bei vollständiger Unordnung der Atome sehr schnell eintreten. Das tetragonale Gitter kann dann nicht stabil sein. Haben dagegen auch nur wenige Atome eine Verteilung angenommen, die selbst tetragonale Symmetrie besitzt, so müssen beim Übergang zu einer anderen Achse diese Atome ihre Plätze tauschen. Wie Hund gezeigt hat, geschieht das mit fast unendlich langsamer Geschwindigkeit. Somit ist die tetragonale Form des Gitters zwar thermodynamisch möglich, aber instabil, solange nicht die Atomverteilung ebenfalls tetragonale Symmetrie hat. Nach der Strukturtheorie ist aber in einem flächenzentrierten Gitter dazu ein Atomzahlenverhältnis von 1 : 1 nötig.

Zusammenfassung.

1. Die Umwandlung des kubischen Mischkristalls mit 50 At.-% Gold und 50 At.-% Kupfer in die tetragonale Verbindung AuCu geht in Einkristallen durch eine direkte Formänderung des Gitters vor sich.

2. Dabei entsteht zunächst innerhalb kurzer Zeit ein Zwischenzustand, der ein Gitter mit tetragonaler Symmetrie und mit genau definierten Gitterkonstanten besitzt, in dem aber ein Teil der Atome noch wie im Mischkristall ungeordnet sind. Erst nach stundenlangem Glühen werden sämtliche Atome geordnet; die Gitterkonstanten ändern sich dabei nicht.

3. Die Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur kann in Beziehung gebracht werden zu der schon von Gorsky festgestellten langsamen Abnahme der Tetragonalität vor dem Umwandlungspunkt sowie zu der allmählichen Einordnung der Atome.

4. Die Verbindung AuCu mit vollständig geordneten Atomen ist sehr weich, der Zwischenzustand dagegen außerordentlich hart.

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **43**. 806, 1927.

** Der Übergang von γ- zu α-Eisen scheint nach den neuesten Ergebnissen von Kurdjumoff durch eine kurze Gleitung der Atome zu erfolgen. Bekanntlich geht dieser Übergang unmeßbar schnell vor sich, solange nicht C-Atome bremsend wirken.

5. Infolge von Verformung geht die Tetragonalität sehr stark zurück.

6. Als Ursache für den Übergang des kubischen Mischkristalls in die tetragonale Symmetrie des Zwischenzustands kommt allein eine Zustandsänderung der freien Metallelektronen in Betracht, die auch thermodynamisch als möglich erscheint. Die Atome nehmen nachträglich durch Diffusion die tetragonale Verteilung an. Diese Verteilung, die nur bei einem Atomzahlenverhältnis von 1 : 1 möglich ist, stabilisiert die tetragonale Symmetrie des Elektronenzustands, der sonst sehr leicht seine Achsenrichtung ändern könnte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche einen Teil der benutzten Apparate zur Verfügung stellte, danken wir herzlich dafür. Dem Vorstand des Röntgenlaboratoriums, Herrn Prof. Glocker, danken wir für die andauernde Förderung der Arbeit. Ebenso danken wir Herrn Prof. Grube dafür, daß er die elektrischen Messungen in seinem Institut ausführen ließ.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Zur Frage nach der Trennung der Isotopen.

Von **K. P. Jakowlew** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1930.)

Die große Anzahl experimenteller Arbeiten, die zum Zwecke der Trennung der Isotopen unternommen wurden, hat ungeachtet der verschiedenartigsten Methoden nicht zu einer vollen Lösung der Frage geführt. Die zuverlässigste Methode zur Gewinnung von Isotopen in reinem Zustand ist die Methode der positiven Strahlen, die bisher infolge der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht angewandt wurde. In der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung eines Apparats gegeben, der es ermöglicht, mit Hilfe eines positiven Strahlenbündels geringe Mengen von Isotopen zu sammeln; zur Trennung der Isotopen des Neons verwandt, gibt dieser Apparat die Möglichkeit, einige Zehntel Kubikmillimeter Gas zu sammeln. Die Analyse der erhaltenen Produkte ergibt mit einer Genauigkeit bis zu 0,006 Å keinen Unterschied in ihren Spektra; die Analyse nach der Methode der positiven Strahlen kann noch nicht als ganz abgeschlossen betrachtet werden.

Eine Reihe wichtiger Fragen, die von der Theorie der Isotopen aufgeworfen sind, verlangt eine detaillierte Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften, was nur bei Gewinnung der Isotopen in isoliertem Zustande möglich ist. Dieser Frage wurde in der letzten Zeit viel Aufmerksamkeit geschenkt; es wurden mehrere verschiedene Methoden zur Trennung der Isotopen vorgeschlagen und eine außerordentlich große Anzahl experimenteller Arbeiten ausgeführt, die jedoch zu einer vollen Lösung der Aufgabe bisher nicht geführt haben.

Die chemische Identität der Isotopen schließt offenbar die Möglichkeit ihrer Trennung durch chemische Verfahren aus; jedenfalls muß man die Trennung der Isotopen unter der Bedingung, daß die Nullpunktsenergie besteht, durch irgendwelche chemische Reaktionen als praktisch unmöglich betrachten*. Alle Versuche in dieser Richtung, die periodisch unternommen wurden, endigten stets mit einem negativen Resultat; der einzige in der Literatur** enthaltene Hinweis auf ein positives Resultat muß, wie spätere äußerst sorgfältige Untersuchungen gezeigt haben, als unrichtig betrachtet werden***.

Fruchtbarer erweisen sich einige physikalische Methoden der Trennung, die auf der möglichen Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der Isotopen infolge der verschiedenen Masse ihrer Atome aufgebaut sind.

---

* F. A. Lindemann, Phil. Mag. **37**, 523, 1919; **38**, 173, 1919; Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 87, 1921.

** T. Dillon, R. Clarke, V. M. Hinchy, Proc. Dubl. Soc. (N. S.) **17**, 53, 1922.

*** H. Brenner, C. R. **180**, 282, 1925.

Von diesen Methoden und den betreffenden Arbeiten bieten die folgenden Interesse:

1. Die Diffusionsmethode, die theoretisch gut ausgearbeitet ist*, wurde zur Trennung der Isotopen des Neons**, Chlors*** und Quecksilbers**** angewandt. In den ersten Arbeiten wurde nur eine unbedeutende Veränderung der Dichte des Neons beobachtet, so daß man nur von einer teilweise erreichten Trennung der Isotopen in sehr unbedeutendem Maße sprechen kann†. Etwas erfolgreicher erwiesen sich die Arbeiten von Harkins, dem es gelang, zwei Fraktionen Chlorwasserstoff zu erhalten, wobei das Atomgewicht des Chlors in der schwereren Fraktion um 0,055 größer als gewöhnlich war, was 62% der theoretisch mit Hilfe der Diffusionsmethode möglichen Trennung der Isotopen des Chlors entspricht††. Hierbei muß allerdings im Auge behalten werden, daß es offenbar bei dieser Methode möglich ist, die Bildung einer leichten und einer schweren Fraktion auch bei den Elementen zu beobachten, bei denen kein Grund vorliegt, das Vorhandensein von Isotopen vorauszusetzen; so führen außerordentlich sorgfältige Experimente über die Diffusion der Joddämpfe zu dem Schluß, daß dieses Element drei Isotopen haben kann, was jedoch durch seine Massenspektrogramme nicht bestätigt wird†††.

Die Experimente mit der Diffusion der Quecksilberdämpfe durch kleine Öffnungen führten zu einer Ausscheidung des Produktes mit einer Dichte, die etwas geringer als die normale Dichte des Quecksilbers war; die beobachtete Verringerung der Dichte, die $13 \cdot 10^{-6}$ betrug, entspricht ungefähr der theoretisch erwarteten Größe.

Die Methode der Thermodiffusion, die ebenfalls theoretisch gut für Gemische gewöhnlicher Gase†††† ausgearbeitet§ und geprüft ist, könnte

---

* Lord Rayleigh, Phil. Mag. **42**, 493, 1896.

** F. W. Aston, Isotopes. London 1922.

*** W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. Febr. 1916; Nature **105**, 230, 1920; Phys. Rev. **15**, 74, 1920; **19**, 403, 1922; **21**, 711, 1923; Journ. phys. chem. **28**, 74, 1924; Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 624, 1925; Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 58, 1926; ZS. f. Phys. **50**, 537, 1928.

**** J. Brönsted und G. v. Hevesy, Journ. de phys. et le Radium **4**, 409, 1923.

† F. W. Aston, l. c.

†† W. D. Harkins, ZS. f. Phys. **50**, 537, 1928.

††† E. Kohlweiler, ZS. f. phys. Chem. **95**, 95, 1920; **101**, 218, 1922.

†††† S. Chapman und F. W. Dootson, Phil. Mag. **34**, 248, 1917; T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 385, 1921.

§ D. Enskog, Phys. ZS. **12**, 538, 1911; Ann. d. Phys. **38**, 750, 1912; S. Chapman, Phil. Trans. London **217**, 115, 1916; Phil. Mag. **34**, 146, 1917; R. Mulliken, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1033, 1922.

offenbar bei Anwendung auf die Isotope gewisse Resultate* geben, jedoch sind derartige Experimente nicht ausgeführt worden.

2. Die Methode der Destillation, die an einem Experiment mit Bleiamalgam** geprüft wurde, wurde teilweise gleichzeitig mit Diffusionsprozessen zur Trennung der Isotopen des Quecksilbers***, Chlors**** und Zinks† angewandt. Die ersten Arbeiten führten zu einer Trennung des Quecksilbers in zwei Fraktionen, deren Dichte und Atomgewicht sich merklich voneinander unterschieden; so betrug die Differenz der Dichte 0,000044††, 0,000127††† und 0,00250†††† ; die Messung der elektrischen Leitfähigkeit beider Fraktionen ergab keine Veränderung derselben§. Für das Atomgewicht wurden folgende Werte erhalten: 200,556 und 200,652§§, ferner 200,564 und 200,632§§§, wobei die systematische Feststellung des Atomgewichts des aus den verschiedensten Mineralien gewonnenen Quecksilbers bekanntlich sein vollständiges Gleichbleiben zeigt§§§§. In bezug auf Chlor wurde in der ersten von den angeführten Arbeiten ein positives Resultat erzielt, während die beiden anderen Arbeiten ein negatives Resultat ergaben. Bei der Destillation des Zinks wurden zwei Fraktionen mit verschiedener Dichte, einer leichteren und einer schwereren, erzielt, so daß die Dichte des Ausgangsproduktes zwischen beiden liegt.

3. Die Methode der Umkristallisation führte in Anwendung auf die Trennung der Isotopen des Broms†* zu unbedingt negativen Resultaten,

---

* S. Chapman, Phil. Mag. **38**, 182, 1919.

** J. Groh und G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. **63**, 92, 1920.

*** J. Brönsted und G. v. Hevesy, Nature **106**, 144, 1920; **107**, 619, 1921; ZS. f. phys. Chem. **99**, 189, 1921; ZS. f. anorg. Chem. **171**, 1, 1928; Phil. Mag. **43**, 31, 1921; **7**, 631, 1929; W. Jaeger und H. v. Steinwehr, ZS. f. Phys. **7**, 111, 1921; Th. Laby und W. Mepham, Nature **109**, 206, 1922; W. Harkins, und R. Mulliken, Phys. Rev. **17**, 386, 1921; **19**, 444, 1922; Nature **108**, 146, 1921; Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 37, 1922; R. Mulliken, ebenda **44**, 2387, 1922; **45**, 1592, 1923; W. Harkins und S. Madorsky, Nature **111**, 148, 1923; Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 591, 1923; Phys. Rev. **21**, 385, 1923; W. Harkins und B. Mortimer, Phil. Mag. **6**, 601, 1928.

**** J. Brönsted und G. v. Hevesy, Nature **107**, 619, 1921; H. Grimm und L. Braun, ZS. f. phys. Chem. **2**, 200, 1929; H. Grimm, ebenda **2**, 181, 1929.

† A. Egerton, Nature **110**, 773, 1923; A. Egerton und W. Lee, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 499, 1923.

†† Th. Laby und W. Mepham, l. c.

††† W. Harkins und R. Mulliken, Phys. Rev. **19**, 444, 1922.

†††† J. Brönsted und G. v. Hevesy, ZS. f. anorg. Chem. **171**, 1, 1928.

§ W. Jaeger und H. v. Steinwehr, ZS. f. Phys. **7**, 111, 1921.

§§ W. Harkins und S. Madorsky, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 591, 1923.

§§§ O. Hönigschmidt und L. Birckenbach, Chem. Ber. **56**, 1219, 1923.

§§§§ J. Brönsted und G. v. Hevesy, ZS. f. anorg. Chem. **124**, 22, 1922.

†* P. Robinson und H. Briscoe, Journ. Chem. Soc. London **127**, 138, 1925.

obgleich in diesen Experimenten bis zu 2700 aufeinanderfolgende Kristallisationen ausgeführt wurden.

4. Die Wirkung der *Zentrifugalkraft* ruft im Falle flüssiger Körper keinen merklichen Effekt hervor, wie man das auf Grund von Versuchen mit der Zentrifugierung von geschmolzenem Blei folgern kann*. Mit gasförmigen Körpern wurden derartige Versuche nicht ausgeführt.

5. Die auf der Geschwindigkeitsdifferenz der Ionenbewegung der verschiedenen Isotopen beruhende *elektrolytische Methode***, die vollkommen anwendbar ist auf Ionen, deren Beweglichkeit sich weniger als um 1% voneinander unterscheidet, z. B. Cl^- und J^-***, ergibt in Anwendung auf die Isotopen des Chlors, Magnesiums und Nickels vollständig negative Resultate****.

6. Die photochemische Methode ergab, auf die Isotopen des Chlors im Falle einer Mischung von H und Cl angewandt, ein negatives Resultat†.

Außer diesen in experimentellen Arbeiten geprüften Methoden liegen noch Hinweise darauf vor, daß eine Trennung der Isotopen unter dem Einfluß der Schwerkraft††, beim Schlag der Elektronen†††, infolge der Differenz in der Geschwindigkeit der Diffusion der Ionen in Gelatine†††† und bei der Zerlegung einiger Bleiverbindungen durch die Einwirkung des Lichtes§ Platz haben müsse; experimentell wurden diese Methoden nicht geprüft. Schließlich wurde noch auf eine Möglichkeit, die Isotopen zu trennen, hingewiesen, indem man sich der positiven Strahlenbündel in dem hinter der Kathode befindlichen Teil der Entladungsröhre bediene§§. Zweifellos muß diese Methode der positiven Strahlen prinzipiell eine vollständige Trennung der Isotopen geben, ihre Anwendung wurde jedoch in praxi etwas erschwert, da einerseits Anzeichen von bedeutenden experimentellen

---

* J. Joly und J. Poole, Phil. Mag. **39**, 372, 1920.

** F. A. Lindemann, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 87, 1921; J. Pilley, Phil. Mag. **49**, 889, 1925; Nature **111**, 848, 1923.

*** J. Kendall und J. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 458, 1924.

**** J. Pilley, Phil. Mag. **49**, 889, 1925; J. Kendall, Science **67**, 163, 1928; E. Jette, Phil. Mag. **3**, 258, 1927; A. Eilert, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 5, 1923; **5**, 11, 1924.

† T. Merton und H. Hartley, Nature **105**, 104, 1920; Phil. Mag. **43**, 430, 1922.

†† F. A. Lindemann und F. W. Aston, Phil. Mag. **37**, 530, 1919.

††† F. Skaupy, ZS. f. Phys. **2**, 213, 1920; Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 230, 1916; **19**, 264, 1917.

†††† F. A. Lindemann, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 101, 1921.

§ C. Renz, ZS. f. anorg. Chem. **116**, 62, 1921.

§§ F. W. Aston, Isotopes; M. Morand, Ann. de phys. **7**, 103, 1927.

Schwierigkeiten vorlagen* und andererseits die Mengen der Isotopen, welche auf diesem Wege gewonnen werden konnten, verschwindend gering sein mußten**. Derartige Arbeiten konnten jedoch nicht als ganz hoffnungslos angesehen werden***, weshalb ich den Versuch machte, die Methode der positiven Strahlen zur Trennung der Isotopen zu verwenden; die vorliegende Arbeit zeigt, meiner Ansicht nach, erstens, daß die bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten, welche die Trennung der Isotopen nach dieser Methode bietet, bei den gegenwärtigen Möglichkeiten der experimentellen Technik mit Erfolg überwunden werden können, und zweitens, daß als Resultat der Trennung der Isotopen Mengen gewonnen werden, die zwar unbedeutend sind, jedoch immerhin genügen, um sie einer Analyse mit Hilfe der empfindlichsten spektralen Methode und der Methode der positiven Strahlen zu unterwerfen.

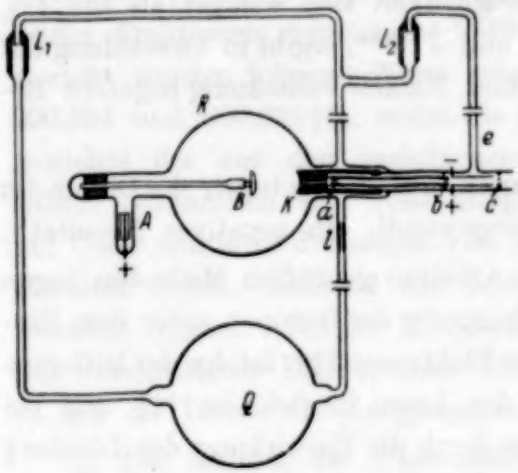


Fig. 1.

Der für diese Arbeit konstruierte Apparat bestand aus folgendem:

Die kugelförmige Entladungsröhre R (Fig. 1) hat eine Kathode K mit einem axialen Kanal und einer Quarzantikathode B, die sich im Brennpunkt der Kathodenstrahlen befindet; die Anode A befindet sich in der seitlichen Abzweigung. Auf der Verlängerung des Kanals in der Kathode K befindet sich ein hohler Eisenzylinder mit massiven Wandungen von 15 cm Länge, an dessen Enden sich zwei Aluminiumdiaphragmen mit Öffnungen im Zentrum von 0,8 mm Durchmesser ansetzen; von diesen hat das näher zur Kathode befindliche die Form eines verlängerten Kanals (15 mm), der auf der Achse des Eisenzylinders angeordnet ist. Hinter dem zweiten Diaphragma befindet sich das elektrische Feld e; seine Plättchen haben eine Länge von 50 mm, eine Breite von 15 mm und sind in einer Entfernung von 5 mm voneinander etwas in der Richtung der Ablenkung der Strahlen geneigt, angeordnet. Das obere negative Plättchen ist mit einer zur Erde abgeleiteten Messingröhre verbunden, die in eine an die

* F. W. Aston, Isotopes; Mme P. Curie, Journ. de phys. et le Radium 4, 381, 1923.
** F. W. Aston, l. c.
*** Mme P. Curie, l. c.

Entladungsröhre R angelötete Glasröhre eingelassen ist; das untere, isolierte Plättchen des Kondensators kann man mit Hilfe eines Platindrahtes, das in die Wandung der Glasröhre eingelötet ist, mit einer Batterie normaler Elemente* verbinden, welche das für die Ablenkung der Strahlen nötige Potential gibt. Hinter dem elektrischen Felde ist in einer Entfernung von 10 mm der Aluminiumschirm c mit zwei Öffnungen von 0,8 mm im Durchmesser; diese befinden sich übereinander in einer Entfernung von 3 mm, wobei die untere Öffnung auf der Verlängerung der Achse des Eisenzylinders angeordnet ist, so daß das nicht abgelenkte Bündel der Kanalstrahlen frei durch sie hindurchgeht.

Die vordere Seite des Schirmes c ist mit einer fluoreszierenden Substanz bedeckt, was die Möglichkeit gibt, die Ablenkung des Bündels der Kanalstrahlen zu beobachten, das ist notwendig, um bei entsprechender Veränderung des Potentials des Kondensators e den geladenen Teil der Kanalstrahlen durch die obere Öffnung des Schirmes c leiten zu können. Der mit einem Quecksilberschliff verbundene Aluminiumschirm gibt die Möglichkeit, die untere Öffnung im Schirm c zu verdecken; unter diesen Bedingungen verbreiten sich hinter dem Schirm c nur die durch seine obere Öffnung hindurchgegangenen geladenen Kanalstrahlteilchen. Nach dem Austritt aus der Öffnung im Schirm c geht das Kanalstrahlenbündel durch das magnetische Feld M (Fig. 2), das von einem starken du Boisschen Elektromagneten erhalten wird; seine Endstücke von rundem Querschnitt** haben 80 mm im Durchmesser und sind in einer Entfernung von 5 mm voneinander angeordnet. Die Richtung des Feldes wird so gewählt, daß die Kanalstrahlen in der der elektrischen Ablenkung entgegengesetzten Richtung, d. h. nach unten abgelenkt werden. Die abgelenkten Strahlen fallen auf den geneigten Schirm E, der in beträchtlicher Entfernung vom magnetischen Felde in einem großen Glasgefäß mit einem breiten Quecksilberschliff oben befestigt ist; die äußere Seite des Schirmes E ist mit einer unter dem Einfluß der Kanalstrahlen stark fluoreszierenden Substanz bedeckt***, so daß man die einzelnen Strahlenbündel beobachten kann; im unteren Teil des Schirmes E ist ein horizontaler Schlitz von 2 mm Länge und 1,5 mm Breite vorhanden, der sich in einer Entfernung von etwa 20 cm vom Ende des magnetischen Feldes befindet. Ein System von Stellschrauben gibt die Möglichkeit, die Lage des Schirmes E auszurichten, was durch Einführung des magnetischen Feldes allein erreicht wird; der fluoreszierende Streifen,

* K. P. Jakowlew, Journ. appl. Phys. **6**, 115, 1929 (russisch).
** F. W. Aston, Phil. Mag. **38**, 707, 1919.
*** K. P. Jakowlew, Journ. appl. Phys. **5**, 23, 1928 (russisch).

der sich hierbei längs dem Schirm E durch die Wirkung der Kanalstrahlen bildet, muß die Öffnung im unteren Teil des Schirmes E in der Mitte schneiden. Bei gleichzeitiger Wirkung des elektrischen und des magnetischen Feldes zeigen sich auf dem Schirm E einzelne Flecken, von denen die am

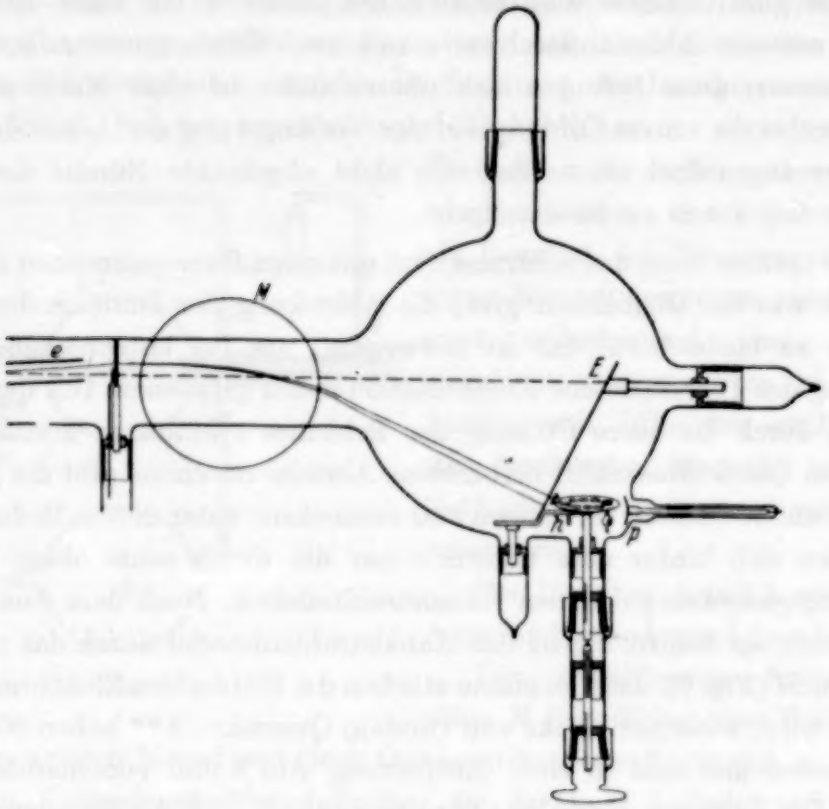


Fig. 2.

intensivsten leuchtenden deutlich zu sehen sind. Das gibt die Möglichkeit, indem man die Spannung des magnetischen Feldes verändert, durch die Öffnung des Schirmes E jedes beliebige Kanalstrahlenbündel zu lenken.

Fig. 3.

Es ist klar, daß in bezug auf die Größe m die Reinheit des hinter dem Schirm E durchgehenden Produktes sehr hoch sein muß, da es als Ergebnis der Wägung der Moleküle durch die gleichzeitige Wirkung des elektrischen und des magnetischen Feldes erhalten wird.

Um zu ermöglichen, diese Produkte zu sammeln, dienten kleine Glasempfänger; sie bestanden aus einem flachen Trichter von 5 mm (Fig. 3) und einer Kugel von 4,5 mm Durchmesser, die durch ein dünnes Kapillarröhrchen verbunden waren; ein zweites gleiches Kapillarröhrchen befand sich an der unteren Seite der Kugel.

Solche Ballons waren in einer Anzahl von 10 Stück in Öffnungen an der Peripherie einer runden Metallplattform angeordnet, wie in Fig. 2 zu sehen ist. Die Plattform war auf einer mit einem System aus zwei Quecksilberschliffen verbundenen Achse befestigt; innerhalb der letzteren war eine Schraubenhebevorrichtung vorhanden, so daß beim Drehen des oberen Schliffs die Plattform sich drehte, beim Drehen des unteren Schliffs dagegen sie gehoben und gesenkt werden konnte. Diese Vorrichtung und ein am unteren Teil des Schirmes E befestigter Metallwiderstand h gaben die Möglichkeit, durch Drehen der Plattform der Reihe nach alle Ballons genau gegenüber der Öffnung im Schirm E einzustellen, wobei der am nächsten zum Schirm befindliche Empfänger geneigt wurde und parallel der Richtung des Kanalstrahlenbündels, das durch die Öffnung im Schirm gegangen war, gerichtet war. Alle diese Bewegungen konnten im Vakuum ausgeführt werden, ohne die Wirkung des Apparates zu stören.

Als Objekt der Untersuchung diente Neon, sowohl wegen seiner chemischen Trägheit als auch wegen des großen Unterschiedes im Atomgewicht seiner Isotopen. Damit das bei der Wirkung des Apparates sich im Empfänger ansammelnde Gas nicht aus ihm austrat, wurden die Trichter der Ballons von oben mit einem dünnen Glashäutchen von etwa 0,5 μ Dicke verklebt; bei genügend hohen Entladungspotentialen gehen die Kanalstrahlen des Neons durch derartige Glasschichten in beträchtlicher Menge hindurch*.

Nach den Bedingungen des Versuchs bestand die Aufgabe, als endgültiges Resultat einen an beiden Seiten verlöteten Ballon mit den Produkten der Trennung der Isotopen zu erhalten, der vorher nach Möglichkeit absolut von jeglichen Spuren irgendwelcher anderer Gase gereinigt werden mußte. Hierfür erwies es sich als sehr bequem, sich der durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen Erwärmung zu bedienen, indem in den Apparat noch eine Elektrode p mit konkaver Oberfläche eingeführt wurde, die mit dem negativen Pol einer großen Induktionsspule verbunden war; der Krümmungsradius der Elektrode wurde auf Grund einer Berechnung so gewählt, daß der Brennpunkt der Kathodenstrahlen ungefähr auf dem am nächsten zur Elektrode befindlichen Ballon zu liegen kam. Die letzteren wurden von oben mit Glashäutchen verklebt, jedoch mit offener unterer Kapillarröhre durch den oberen Schliff der Glaskugel eingeführt, wonach der Schliff geschlossen wurde. Der Prozeß des Auspumpens des ganzen Systems, wobei die Luft langsam durch die Kapillare aus den Ballons hinausging, mußte mit großer Vorsicht ausgeführt werden, um ein Zerreißen der Glas-

* K. P. Jakowlew, ZS. f. Phys. **63**, 114, 1930.

häutchen auf den Ballons zu vermeiden. Das ganze System wurde bis zu den äußersten Graden der Verdünnung evakuiert, die durch die Wirkung von zwei nacheinander eingeschalteten Langmuirschen Pumpen gegeben waren; danach wurde die Induktionsspule in Tätigkeit gesetzt und die Plattform mit den Ballons in einer solchen Höhe eingestellt, daß die Kathodenstrahlen auf die Kugeln der Ballons trafen, welche nacheinander der Erwärmung ausgesetzt und von okkludierten Gasen befreit wurden. Danach wurde die Plattform mit den Ballons gehoben, der Brennpunkt der Kathodenstrahlen auf die Enden der unteren Kapillare gerichtet, die bei genügend starkem Strom in der Induktionskette glühend wurden und sich schlossen. Auf demselben Wege wurden die Kapillaren zwischen der Kugel und dem Trichter des Ballons verschlossen, zu welchem Zweck die Plattform etwas gesenkt wurde; das geschah am Schluß des Versuchs, wenn sich in allen Ballons eine genügende Menge Isotopen angesammelt hatten. Somit erhielt man zum Schluß eine Kugel mit zwei im Vakuum zugeschmolzenen Kapillaren, in denen sich eine gewisse Menge Gas, das im Kanalstrahlenbündel in das Innere des Empfängers eingetreten war, angesammelt hatte. Nachdem das ganze System mit Luft angefüllt worden war, wurden die Ballons herausgenommen und durch neue ersetzt, wonach der Versuch wiederholt werden konnte.

Um einen genügenden Vorrat von Neon im System zu haben und damit die Entladungsröhre mit möglichst stabilem Regime arbeitete, wurde an sie das Reservoir Q (Fig. 1) angeschlossen, das mit der Entladungsröhre einerseits durch das Kapillarröhrchen l und andererseits durch die Langmuirsche Pumpe L_1 in Verbindung stand; die zweite Langmuirsche Pumpe L_2 war zwischen dem hinter der Kathode befindlichen Teil und der Entladungsröhre eingeschaltet, so daß das Gas, welches auf dem Wege der Diffusion durch die Diaphragmen aus der Entladungsröhre in den hinter der Kathode befindlichen Teil durchsickerte, sofort wieder zurückgetrieben wurde; alle Verbindungsröhren, die von der Entladungsröhre und von dem hinter der Kathode befindlichen Teil führten, hatten Vorrichtungen zur Abkühlung durch flüssige Luft, so daß der Druck der Quecksilberdämpfe im Apparat auf ein Minimum reduziert war. Somit fand in dem vorhergehend bis auf die äußersten Grade der Verdünnung ausgepumpten und durch Erwärmung und elektrische Entladungen von okkludierten Gasen gereinigten Apparat eine Zirkulation einer bestimmten Masse Neon statt, das in den Apparat eingeführt wurde, wobei drei Stufen der Verdünnung statthatten. Im Behälter Q befand sich das Neon unter einem Druck von 0,2 bis 0,3 mm; in der Entladungsröhre R, für welche das

Reservoir Q als Vorvakuum diente, wurde die Verdünnung bis zu dem Grade weitergeführt, daß es möglich war, an die Elektroden eine Spannung von 45 bis 50 kV anzulegen, was durch eine Regulierung der Wirkung der Pumpe L_2 erzielt wurde; der hinter der Kathode befindliche Teil endlich, für den die Entladungsröhre als Vorvakuum diente, wurde bis auf die äußersten Grade der Verdünnung gebracht. Bei einer solchen Anordnung arbeitet die Entladungsröhre mit großer Gleichmäßigkeit*. Die Röhre war auf eine Spannung von 50000 Volt berechnet bei einer Dichte des Stromes bis 15 mA und wurde durch den Strom eines Röntgentransformators mit einem Kenotron gespeist; bei einer Spannung von 45000 Volt arbeitete die Röhre ganz gleichmäßig, ohne Schläge und Stöße, besonders beim Einführen von Spuren von Kohlensäure oder Kohlenstoffoxyd in sie**. Der negative Pol der Hochspannungskette war ebenso wie die Kathode der Entladungsröhre zur Erde abgeleitet; ferner waren alle metallischen Teile sowohl innerhalb als auch außerhalb des Apparates an Erde angeschlossen mit Ausnahme des positiven Plättchens des Kondensators e und der Elektroden p; die letzteren wurden in den Fällen zur Erde abgeleitet, wenn sie nicht benutzt wurden. Zum Schutz der Entladung in der Röhre gegen die Wirkung des magnetischen Feldes des Elektromagneten befanden sich zwischen ihm und der Entladungsröhre dicke Platten aus weichem Eisen, die in der Figur nicht angegeben sind.

Bei gleichzeitiger Wirkung des elektrischen und magnetischen Feldes erscheinen, wie bereits gesagt, auf dem Schirm E einzelne Flecken, die keine runden Umrisse haben, sondern infolge der einen Brennpunkt bildenden Wirkung des magnetischen Feldes*** etwas in horizontaler Richtung gereckt sind. Der Fleck, welcher dem Ne^{20} im Spektrum erster Ordnung entspricht, ist beim Einführen des Neons in die Entladungsröhre deutlich zu sehen; daher kann Ne^{20} unmittelbar auf die Empfänger durch die Öffnung im Schirm E gerichtet werden; die Öffnung war so groß, daß der ganze zentrale Teil des Flecks, der am stärksten fluoreszierte, durch sie hindurchging und man auf den Rändern nur äußerst schwache Spuren der Fluoreszenz des diffusen Teiles der Strahlen beobachten konnte. Das Fleckchen, welches Ne^{22} entspricht, unmittelbar auf dem Schirm zu beobachten, gelingt nicht; da jedoch der gegenseitige Abstand der Flecken Ne^{20} und Ne^{22} auf dem Schirm, sowie ihre Entfernung von dem Fleck des Wasser-

* K. P. Jakowlew, Journ. appl. Phys. **5**, 23, 1928 (russisch).
** F. W. Aston, Isotopes.
*** F. W. Aston, Phil. Mag. **38**, 707, 1919.

stoffs, der immer klar zu sehen ist, berechnet werden kann, so war es möglich, auch Ne^{22} auf den Empfängern zu sammeln.

Bei einem Entladungspotential von 45000 Volt betrug die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen etwa $0{,}60 \cdot 10^8$ cm/sec*. Entsprechend diesem Geschwindigkeitswert lenkte das elektrische Feld bei einer Spannung von etwa 1340 Volt/cm die Strahlen in einem Winkel von etwa 5^0 ab, bei welchem sie durch die obere Öffnung im Schirm c hindurchgingen.

Damit die Strahlen, nachdem sie das magnetische Feld passiert hatten, in die Öffnung des Schirmes E trafen, war es notwendig, sie in einem Winkel von etwa $23{,}5^0$ abzulenken.

Aus der Grundformel

$$eH = \frac{m \cdot v}{R}, \tag{1}$$

wo R der Radius der Trajektorie des Strahls im magnetischen Felde ist, finden wir, daß bei einer Länge der Bahn im magnetischen Felde von 8 cm für einmalig geladene Strahlen für eine Ablenkung in einem Winkel von $23{,}5^0$ eine Spannung des magnetischen Feldes bei Wasserstoff von etwa 1500 Gauß, für die Strahlen Ne^{20} etwa 6600 Gauß und für die Strahlen Ne^{22} etwa 7000 Gauß erforderlich ist; im letzten Falle beträgt die Ableitung der Strahlen des Ne^{20} $24{,}7^0$. Dementsprechend muß bei der oben angegebenen Entfernung zwischen dem magnetischen Felde und der Öffnung im Schirm E die lineare Entfernung zwischen den Mittelpunkten der Flecken Ne^{20} und Ne^{22} im unteren Teil des Schirmes E etwa gleich 4,5 mm sein. Wenn man somit nach entsprechender Wahl der Spannung des magnetischen Feldes die Mitte des Fleckchens Ne^{20} um 4,5 mm unter die Mitte der Öffnung im Schirm E bringt, so werden durch diese die Strahlen Ne^{22} gehen, die man somit auf dem Empfänger sammeln kann. Im Verlauf dieses Prozesses muß das Fleckchen Ne^{20} beobachtet werden; bei einer Veränderung seiner Lage auf dem Schirm E, die bei nicht ganz stabilem Regime der Entladungsröhre eintreten kann, muß es sofort durch eine geringe Veränderung von H in die frühere Lage gebracht werden. Ebenso muß man beim Sammeln von Ne^{20} darauf achten, daß auf den Rändern der Öffnung im Schirm E sich keine leuchtende Fluoreszenz von dem mittleren Teil des Fleckchens Ne^{20} zeige.

Die Menge der Isotopen des Neons, welche hierbei im Laufe einer bestimmten Zeit in den Ballons gesammelt wird, kann man auf Grund von Erwägungen analog dem über diese Frage** in der Literatur vorhandenen

* K. P. Jakowlew, ZS. f. Phys. **63**, 114, 1930.
** W. Wien, Ann. d. Phys. **8**, 244, 1902; F. W. Aston, Isotopes.

Angaben berechnen, indem man einige Eigentümlichkeiten des vorliegenden Prozesses berücksichtigt. Wenn man annimmt, daß der positive Teil der Entladung die Hälfte des Entladungsstroms ausmacht, so wird bei einer Dichte des letzteren gleich 1 mA von den positivgeladenen Teilchen in jeder Sekunde $1{,}5 \cdot 10^6$ abs. elst. Einh. Elektrizitätsmenge übertragen. Von dieser Menge gelangt nur ein geringer Teil in den hinter der Kathode befindlichen Raum; bei dem oben angegebenen Durchmesser der Diaphragmen ist seine Querschnittsfläche etwa gleich 0,001 der Fläche der vorderen Seite der Kathode; da jedoch in der Nähe des zentralen Teiles der Kathode eine beträchtliche Verstärkung der Konzentration der Entladung stattfindet, so kann man als wahrscheinlich annehmen, daß in den hinter der Kathode befindlichen Raum durch die Diaphragmen nur 0,005 des positiven Teiles der Ladung eindringt, d. h. daß in den hinter der Kathode befindlichen Raum pro Sekunde $7{,}5 \cdot 10^3$ abs. elst. Einh. der Elektrizitätsmenge auf jedes Milliampere der Stromdichte gelangen. Außer dem Neon befinden sich in der Entladungsröhre Reste von Gasen und Dämpfen, ferner können in die Empfänger nur einmalig geladene Teilchen Neon gelangen, daher ist es notwendig, die obengenannte Größe bedeutend zu reduzieren und als wahrscheinlich anzunehmen, daß nur 10% von dieser Menge, d. h. $7{,}5 \cdot 10^2$ abs. elst. Einh. auf die einmalig geladenen Neonatome kommen, was ungefähr $1{,}5 \cdot 10^{12}$ Molekülen entspricht; von dieser Menge gehören $1{,}85 \cdot 10^{12}$ Moleküle Ne^{20} und $0{,}15 \cdot 10^{12}$ Ne^{22}. Beim Durchgang durch das Glashäutchen des Empfängers wird bedeutend mehr als die Hälfte dieser Menge absorbiert werden*, außerdem wird ein Teil der Strahlen zerstreut und von den Rändern der Öffnung im Schirm E aufgehalten werden, so daß man annehmen kann, daß in das Innere des Empfängers $0{,}8 \cdot 10^{12}$ Moleküle Ne^{20} eindringen können, oder mit anderen Worten, daß in jeder Sekunde sich im Empfänger auf je 1 mA des Entladungsstroms $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm³ Ne^{20} bei 760 mm Druck ansammeln. Wenn man das Gas während 100 sec sammelt und einen Entladungsstrom von 5 mA verwendet, so sammeln sich im Empfänger bis zu $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm³ Ne^{20} an; beim Abschließen des oberen Kapillarröhrchens des Empfängers wird über $^1/_3$ dieser im Trichter eingeschlossenen Menge unproduktiv verloren und nur etwa 0,0035 mm³ bleiben in dem verschlossenen Ballon. Was Ne^{22} anbetrifft, so wird sich offenbar unter den gleichen Bedingungen im Ballon etwa zehnmal weniger ansammeln.

Somit ist die Menge der Isotopen, welche man in einem Ballon im Verlauf von 100 sec aufsammeln kann, sehr gering; in Wirklichkeit ist sie

* K. P. Jakowlew, ZS. f. Phys. **63**, 114, 1930.

wahrscheinlich etwas größer, da man schwerlich annehmen kann, daß das Glashäutchen des Empfängers die ganze Menge des von ihm absorbierten Gases in sich festhalten kann; es ist möglich, daß beim Aufschlagen der Kanalstrahlen ein Teil der vorher absorbierten Neonatome frei wird und einige derselben in den Empfänger hineingehen.

Im Apparat befinden sich zehn Empfänger, und der Prozeß des Sammelns kann in jedem derselben für Ne^{20} bis zu 15 Minuten und für Ne^{22} beträchtlich länger ausgedehnt werden, ohne befürchten zu müssen, innerhalb des Empfängers einen Druck des Gases zu erhalten, der für die Unversehrtheit des Glashäutchens gefährlich sein könnte. Infolgedessen kann man als Ergebnis nach jedem Versuch bis zu 0,03 mm^3 Ne^{20} in jedem Ballon und ungefähr ebensoviel Ne^{22} erhalten, jedoch ist im letzteren Falle eine bedeutend längere Zeit erforderlich.

Offenbar kann man solche Mengen Neon nach den Methoden der Spektralanalyse analysieren; eine Geißlersche Röhre mit einem inneren Volumen von 7,5 cm^3 enthält bei einem Druck von 0,01 mm Quecksilber etwa 0,1 mm^3 Gas unter Atmosphärendruck, mit anderen Worten, wenn man den Inhalt von zwei bis drei Ballons verwendet, so erhält man mit jedem der beiden Isotopen des Neons brauchbare Geißlersche Röhren. Ich führte einen solchen Versuch aus, indem ich in zwei Geißlersche Röhren durch Quecksilbersäulen Ne^{20} und Ne^{22} einführte, von denen jedes aus drei Ballons entnommen war; die Röhren gaben dann, in die Induktionskette eingeschaltet, das ganze charakteristische Spektrum des Neons und arbeiteten lange Zeit, was bis zu einem gewissen Grade als Bestätigung der oben angeführten Berechnungen dient. Da ich ein Rowlandsches Gitter zu meiner Verfügung hatte, das im Spektrum zweiter Ordnung Messungen mit einer Genauigkeit bis zu 0,006 Å auszuführen gestattete, nahm ich einen Vergleich der Spektra Ne^{20} und Ne^{22} vor. Beide Spektra erwiesen sich als absolut identisch ohne irgendwelche Unterschiede in der Lage und Intensität der Linien, die vollkommen dem gewöhnlichen in der Geißlerschen Röhre erhaltenen Spektrum des Neons entsprachen. Die relativ geringe Genauigkeit dieser Messungen gestattet es nicht, endgültige Schlüsse zu ziehen, da man auf Grund theoretischer Erwägungen erwarten kann, daß der Unterschied in den langen Wellen der Linien im sichtbaren Teil der Spektra der Isotopen des Neons nur 0,0005 Å als äußerste Grenze erreichen kann*. Meine Arbeiten werden in dieser Richtung fortgesetzt.

---

* A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; **3**, 460, 1920; A. Haas, ebenda **4**. 68, 1921; F. Loomis, Astrophys. Journ. **52**, 248, 1920; N. Bohr, Nature **92**, 231, 1913.

Eine zweite Möglichkeit der Analyse der geringen Mengen Neon gibt die Methode der positiven Strahlen sowohl in Gestalt des Verfahrens der Thomsonschen Parabeln als auch in Gestalt des Massenspektrographen von Aston. Wenn der Inhalt der Entladungsröhre mit allen Ergänzungsteilen gleich 4 Liter ist und das System bei einem Druck von im Durchschnitt etwa 0,005 mm arbeitet, so beträgt die Menge des in ihm enthaltenen Gases ungefähr 25 mm^3 unter Atmosphärendruck; wenn man somit in eine solche Entladungsröhre 0,3 mm^3 eines Isotops des Neons, welche als Ergebnis eines Experiments in zehn Ballonen erhalten werden, einführt, mit anderen Worten, über 1% des Gases, so wird eine Analyse des Gases bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Methode der positiven Strahlen durchaus möglich, um so mehr, als man den Prozentsatz des Isotops in der Entladungsröhre durch Einführung neuer Portionen erhöhen kann. Eine solche Untersuchung wurde von mir mit Hilfe des Astonschen Massespektrographen durchgeführt, der speziell zu diesem Zweck konstruiert wurde; die erhaltenen Photogramme ergeben zuweilen ein etwas unbestimmtes Resultat, besonders in bezug auf Ne^{22}; das ist vollkommen verständlich, weil man es mit außerordentlich geringen Mengen Gas zu tun hat; da jedoch die technischen Schwierigkeiten dieser Arbeit vollkommen überwunden sind, so nehme ich an, daß es mir in der nächsten Zeit gelingen wird, endgültige Resultate der Analyse der in den Ballons erhaltenen Produkte der Trennung der Isotopen des Neons zu veröffentlichen.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatlichen Universität, Juni 1930.

Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an Chlornatriumkristallen.

Von **Boris Hochberg** und **Anton Walther** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1930.)

Die elektrische Leitfähigkeit des NaCl wurde im Temperaturintervall von 25 bis 800° untersucht, ebenso wie die Entstehung einer Polarisation bei tiefen Temperaturen und deren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Der Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit über 550° C wird durch den Anteil des Chlorions an der Elektrizitätsüberführung erklärt.

1. *Zweck der Arbeit.* Die Form der Temperaturabhängigkeit für die elektrische Leitfähigkeit dielektrischer Kristalle liegt der Vorstellung von dem Mechanismus des Stromdurchganges zugrunde. Für eine Reihe von Stoffen kann man die Temperaturabhängigkeit in folgender Form darstellen:

$$\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}, \tag{1}$$

wo σ die spezifische elektrische Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, A und B Konstanten für den in Betracht kommenden Stoff sind.

Die Größe B steht mit der Dissoziationsarbeit des Ions aus dem Kristallgitter in nahem Zusammenhang.

Zu dieser Gruppe zählen: $NaNO_3$, SiO_2, Ag-Halogenide, Tl-Halogenide usw.

Für einige andere Stoffe (Na-Halogenide, K-Halogenide, PbJ_2 u. a.) wächst die elektrische Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen schneller, als es aus der Abhängigkeit (1) folgen müßte.

In seinen Arbeiten führt Smekal* eine Zusammenfassung der Experimentalangaben an, die durch eine andere allgemeingültige Formel dargestellt werden:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}. \tag{2}$$

Diese Formel deutet nun Smekal in der Weise, daß das erste Glied den Lockerionen, das zweite den Gitterionen zugeschrieben wird. Wenn auch nur wenige Stoffe eine Abweichung von der Formel (1) zeigen, so war es wesentlich, diese Fälle sicherzustellen.

---

* ZS. f. Phys. **56**, 579, 1929.

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit trifft man verschiedene experimentelle Schwierigkeiten und Fehlerquellen, die oft die Meßergebnisse ganz wesentlich entstellen.

Einer von den Hauptumständen, die die Messungen erschweren, ist die Entstehung von Raumladungen (Hochspannungspolarisation). In anderen Fällen werden die Resultate durch die Erscheinung der Elektrolyse (durch eine elektrolytische Reinigung des Kristalls oder durch Ausbildung metallischer Dendrite) verunstaltet.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Form der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des NaCl klarzustellen, welches ein typischer und am meisten untersuchter Vertreter der Gruppe von Dielektriken ist, für die die Abhängigkeit (1) nicht erfüllt wird.

2. *Messungen im Temperaturgebiet von 300 bis 800° C.* Die NaCl-Kristalle wurden von uns durch Kristallisation aus der Schmelze in einer Platinschale aus einem Kahlbaumpräparat (zur Analyse mit Garantieschein) hergestellt. Die Platinelektroden wurden durch Kathodenzerstäubung aufgetragen.

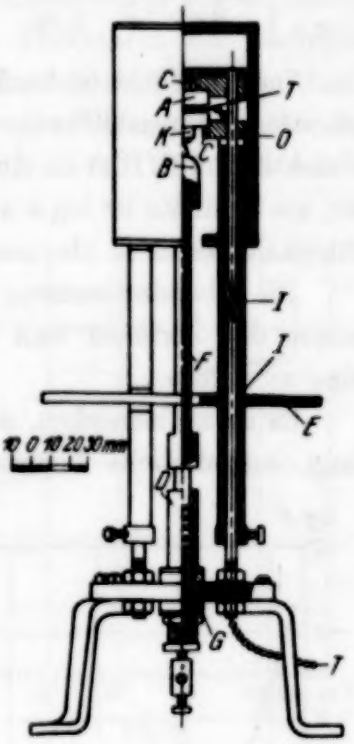


Fig. 1.

Der Kristall befand sich in einem besonderen Apparat (Fig. 1), welcher die Abwesenheit eines Temperaturgradienten im Kristall garantierte. Ein Thermoelement T wurde an einer massiven Elektrode A befestigt, die dem Kristall K die Temperatur angab. Alle Maßnahmen wurden unternommen, um die Wärmeableitung von dem massiven Metallzylinder, in welchem der Kristall sich befand, zu vermindern, damit das Thermoelement die wirkliche Temperatur des Kristalls bestimmt. Die Leitungen, welche zu den Elektroden führten, waren genügend dünn, so daß die Wärmeableitung auch längs dieser unbedeutend war.

Der durch den Kristall fließende Strom wurde mittels eines Saitenelektrometers bestimmt, indem man die Potentialdifferenz an einem mit dem Prüfling hintereinander geschalteten bekannten Widerstand maß. Je nach der Temperatur wurden Widerstände von 10^3 Ohm bis $2{,}5 \cdot 10^9$ Ohm verwendet.

Tabelle 1.

$10^3/T$	1,22	1,31	1,52	1,59	1,68	1,77	1,84
σ	$2{,}84 \cdot 10^{-6}$	$1{,}07 \cdot 10^{-6}$	$1{,}55 \cdot 10^{-7}$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$	$3{,}7 \cdot 10^{-9}$
$\log \sigma$	$\bar{6}{,}45$	$\bar{6}{,}03$	$\bar{7}{,}19$	$\bar{8}{,}83$	$\bar{8}{,}38$	$\bar{9}{,}94$	$\bar{9}{,}57$

$10^3/T$	1,40	1,18	$1{,}08_6$	0,98	0,96	0,93	1,03
σ	$4{,}65 \cdot 10^{-7}$	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$	$3{,}45 \cdot 10^{-5}$	$3{,}55 \cdot 10^{-4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$
$\log \sigma$	$\bar{7}{,}67$	$\bar{6}{,}75$	$\bar{5}{,}54$	$\bar{4}{,}55$	$\bar{4}{,}82$	$\bar{3}{,}29$	$\bar{4}{,}03$

Das Ergebnis (siehe Tabelle) der Messungen bei der angelegten konstanten Potentialdifferenz (Größenordnung von 100 Volt) ist aus Fig. 2 ersichtlich. $10^3/T$ ist als Abszisse aufgetragen, wo T die absolute Temperatur ist, als Ordinate ist $\log \sigma$ aufgetragen, wo σ die spezifische elektrische Leitfähigkeit bedeutet (dezimale Logarithmen).

Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit den Messungen, die von einem der Verfasser und N. S. Ussataia ausgeführt worden waren, ist eine sehr gute.

Es ist zu bemerken, daß es uns in diesem Temperaturgebiet nicht gelang, irgendwelche Polarisation zu beobachten, sofern man ein Saitenelektrometer verwendete. Die angeführten Resultate wer[illegible] in Form der zweigliedrigen Formel (II) dargestellt:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}},$$

wo das erste Glied eine wesentliche Rolle bei tiefen, das zweite dagegen bei hohen Temperaturen spielt. Die Werte der Koeffizienten ergaben sich zu

$$B_1 = 10500 \quad \text{und} \quad B_2 = 30400.$$

Diese Werte stimmen mit den von Smekal angeführten Werten nicht überein.

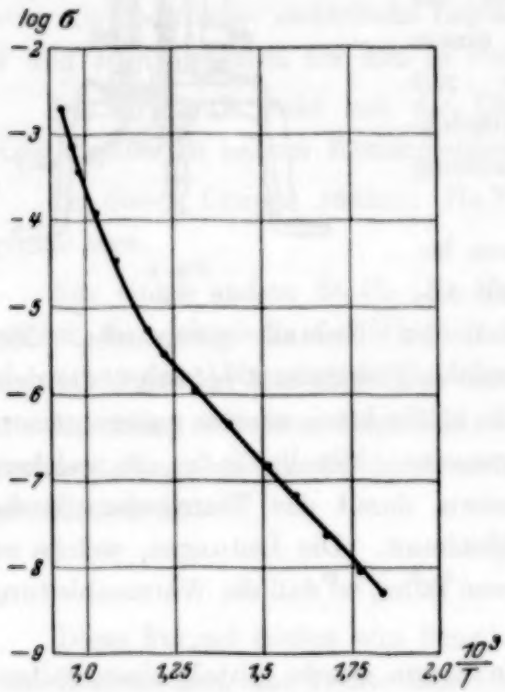


Fig. 2.

Die erste Fehlerquelle, die bei diesen Messungen zu befürchten wäre, bestand in der Möglichkeit, daß bei hohen Temperaturen die schnelle Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Ausbildung von Metallbrücken aus Natrium (Dendrite) in Zusammenhang steht. Deswegen wurden folgende Kontrollversuche

ausgeführt. Zunächst wurden an den Kristall bei der Temperatur 660°, bei welcher die Abweichungen von der Abhängigkeit (1) sehr bedeutend sind, 70 Volt angelegt, und der Strom im Zeitverlauf gemessen (Fig. 3). Aus der Fig. 3 ist zu ersehen, daß die durch die Ausbildung von Dendriten hervorgerufene Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit tatsächlich stattfindet, ihr Wachsen aber auch bei dieser Temperatur bedeutende Zeit erfordert (das Durchwachsen eines Dendrits durch einen 0,5 cm dicken Kristall erfordert ungefähr 45 Minuten). In Anbetracht der normalen Dauer der Messung der elektrischen Leitfähigkeit (etwa 2 bis 3 sec) kann man annehmen, daß durch die Ausbildung von Dendriten die Größe der elektrischen Leitfähigkeit nicht beeinflußt wurde. Zur Kontrolle wurde eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit des NaCl mit Schutzelektroden aus Glas ausgeführt, die die Ausbildung von Dendriten beseitigen. Die Ergebnisse der Messungen waren mit den in der Fig. 2 angeführten Resultaten identisch. Es war somit sichergestellt, daß die Temperaturabhängigkeit nicht wesentlich durch Dendritenbildung entstellt sein konnte. Man konnte weiter vermuten, daß die Abweichung von der Abhängigkeit (1) durch eine überaus schnell entstehende Polarisation hervorgerufen wird, wenn man annimmt, daß in diesem Temperaturgebiet die Polarisation zu verschwinden anfängt. Aus diesem Grunde wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Hochfrequenzmaschine von 13000 Perioden durchgeführt. Die Messungen wurden nach derselben Methode ausgeführt, indem man den Elektrometerfaden mit einer Schneide verband und die zu messende Potentialdifferenz zwischen den Faden und die andere Schneide legte.

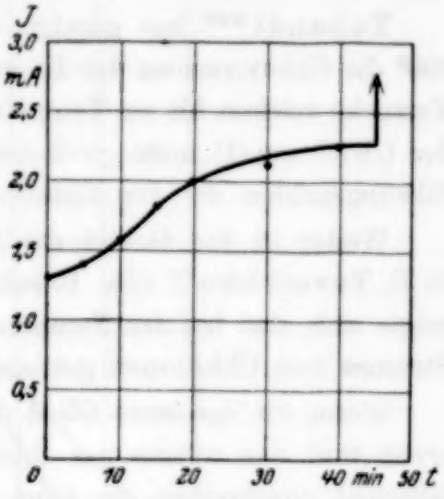


Fig. 3.

Der Satz von Widerständen war bei derselben Frequenz des Wechselstroms nachgeprüft.

Bei Wechselstrommessungen wird dem Leitungsstrom ein Kapazitätsstrom überlagert, der von der Temperatur unabhängig und dadurch leicht zu korrigieren ist.

Die Resultate der Messungen im Temperaturgebiet, in welchem die Abweichung von der Formel (1) beginnt (400 bis 800° C) erwiesen sich als genau dieselben wie bei der Gleichstrommessung.

Die Messungen bei noch höheren Frequenzen sind durch den sehr großen Kapazitätsstrom erschwert.

Um die Abweichungen von der Formel (1) durch ein Verschwinden der Polarisation zu erklären, müßte man annehmen, daß die letztere sich schließlich im Zeitraum, der kleiner als 0,0001 sec ist, einstellt.

Fipps* hat darauf hingewiesen, daß eine Abweichung von der eingliedrigen Formel als der Anfang der Bewegung des Anions (Cl) interpretiert werden kann.

Durch die Versuche von Lukirsky** wurde festgestellt, daß bis ungefähr 400° C die elektrische Leitfähigkeit ausschließlich durch die Bewegung der Na-Ionen bedingt wird.

Tubandt*** hat gezeigt, daß von ungefähr 550° C an bis ungefähr 600° die Chlorionen an der Elektrizitätsüberführung teilnehmen, aber seine Versuche reichen bis zu Temperaturen, bei welchen die Abweichungen von der Gleichung (1) nicht groß sind; dementsprechend übersteigen die Überführungszahlen die für Chlorionen bei Tubandt nicht einige Prozent.

Weiter in das Gebiet der hohen Temperaturen einzudringen, gelang B. D. Tasulakhoff (die Resultate sind noch nicht veröffentlicht). Es zeigte sich, daß bei der Temperatur 700° schon ungefähr 55% ± 15% des Stromes von Chlorionen getragen werden.

Wenn wir das erste Glied der Formel (2) der Leitung durch Natriumionen und das zweite der durch die Chlorionen hervorgerufenen Leitfähigkeit zuschreiben, so kann man innerhalb der Fehlerquellen, die in diesem Gebiet beträchtlich sind, den von uns erhaltenen Temperaturgang befriedigend darstellen.

3. *Messungen unterhalb 300° C.* Wie oben erwähnt, konnten wir bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit des NaCl im Gebiet der hohen Temperaturen keine Polarisationserscheinung feststellen. Dagegen findet man bei tieferen Temperaturen deutliche Anzeichen einer Polarisationsbildung. Vermutlich werden die merkwürdigen Angaben von Zalessky**** über den Leitungsstrom in NaCl kurz nach Stromschluß durch Raumladungen zu erklären sein. Seine Resultate erlauben aber keinen direkten Überblick über die Polarisationsbildung und den wahren Temperaturgang der Leitfähigkeit.

---

* Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926.
** Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 453, 1924.
*** ZS. f. Elektrochem. **34**, 482, 1928.
**** N. A. Zalessky, ZS. f. Phys. **52**, 695, 1929.

Deshalb wurden von uns Messungen der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ausgeführt.

Nach dem Anlegen einer konstanten Potentialdifferenz an den Kristall, in welchem die Polarisation entsteht, fällt der durch den Kristall fließende Strom im Laufe der Zeit ab, bis er einen konstanten Wert erreicht hatte, den wir im weiteren Reststrom nennen werden. Die Geschwindigkeit des Stromabfalls (die Geschwindigkeit des Eintretens der Polarisation) wächst mit der Zunahme der Leitfähigkeit.

Zuerst wurden die Messungen von uns unter folgenden Bedingungen durchgeführt. An den Kristall wurde eine konstante Potentialdifferenz

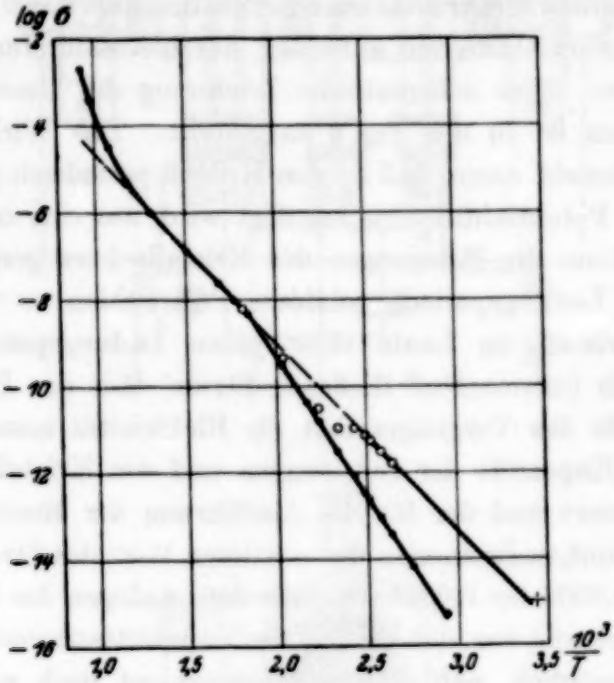


Fig. 4.

angelegt, und die Messung des Einsatzstromes (bzw. Reststromes) wurde mittels eines Saitenelektrometers ausgeführt. Bei Temperaturen über 100° C gibt die Strommessung einige Sekunden später nach dem Anlegen des Potentials einen Wert, der unverändert in der Zeit bleibt. Bei tieferen Temperaturen, wobei die Strommessung durch Aufladung eines Elektrometers mit einer parallel eingeschalteten Kapazität ausgeführt wurde, beobachtet man einen Stromabfall. In der Gegend von 70° C wird der Reststrom erst nach einigen Minuten erreicht. Die Resultate der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind in der Fig. 4 (Punkte) aufgetragen, wobei die Leitfähigkeit durch das Verhältnis des Reststromes zu der angelegten Potentialdifferenz bestimmt wurde.

Aus den angeführten Angaben läßt sich ersehen, daß die so definierte Leitfähigkeit sich nicht kontinuierlich an die Leitfähigkeitskurve der hohen Temperaturen anschließt, sondern bei 270° einen scharfen Knick aufweist.

Die Gleichung (1) bleibt zwar anwendbar, der Koeffizient B und die Neigung der Geraden erleiden einen Sprung. Wir haben vermutet, daß die Änderung der Temperaturabhängigkeit in diesem Temperaturgebiet durch die Entstehung der Polarisation bedingt wird. Um diese Vermutung zu prüfen, mußten wir die Strommessung möglichst unmittelbar nach dem Anlegen der Potentialdifferenz ausführen.

Für diesen Zweck wurde ein besonderer Drehschalter gebaut, mit welchem die kleinen Elektrizitätsmengen die im Laufe von 0,001 sec nach dem Anlegen der Potentialdifferenz auftreten, durch Ansammlung noch gemessen werden können. Eine schematische Zeichnung des Umschalters und das Messungsschema ist in der Fig. 5 dargestellt. Das Wirkungsprinzip des Umschalters besteht darin, daß an den Kristall periodisch (Ladungsperiode) eine gegebene Potentialdifferenz angelegt wird, auf eine bedeutend längere Zeit werden dann die Belegungen des Kristalls kurz geschlossen, um die im Laufe der Ladungsperiode gebildete Polarisation zu vernichten. Der durch den Kristall im Laufe einer jeden Ladungsperiode (0,0005 bis 0,0015 sec nach Stromschluß fließende Strom) lädt das Elektrometer auf. Die Periodizität des Vorganges läßt die Elektrizität ansammeln.

Sind die Kapazität der Zuleitungen und des Kristalls, das Potential des Elektrometers und der für die Ausführung der Messung erforderliche Zeitraum bekannt, so kann man den mittleren Wert des Stromes bestimmen, der während 0,0005 bis 0,0015 sec nach dem Anlegen des Potentials fließt.

Da es notwendig war, den Einfluß des Kapazitätsstromes auszuschließen, war es nicht möglich, sich dem Anfangsmoment noch weiter zu nähern.

Der Umschalter bestand aus zwei auf einer Achse befestigten kommutierenden kleinen Wellen, wobei die Achse durch einen Asynchronmotor von $^1/_3$ PS mit der Geschwindigkeit von 1500 Umdr./Min. gedreht wurde. Die eine der Wellen diente als Umschalter im Elektrometerkreise, und zwar auf Bernstein montiert, die andere mit Ebonit isolierte Welle leitete das hohe Potential zu und schloß dann die Belegungen des Kristalls untereinander.

Die Hauptschwierigkeit bei der Arbeit mit dem Umschalter bestand darin, daß die Bürsten bei den Übergängen von einer Platte des Kollektors auf die andere emporschwangen, was zunächst sehr wunderbare Resultate gab, man bekam z. B. am Elektrometer eine Ladung entgegengesetzten Vorzeichens. Diese Erscheinung wurde durch den Kapazitätsstrom hervor-

gerufen, in dem Moment, wo sich das Potential der Kristallbelegung infolge der Entfernung der Bürsten verminderte. Die in der Fig. 5a angegebene veränderte Konstruktion der Bürsten erlaubte diese Fehlerquelle auf ein Minimum herabzusetzen und bei rechtzeitigem Auswechseln der Bürsten reproduzierbare Resultate zu bekommen. Es wurde auch festgestellt, daß keine Ladungen bei der Reibung der Kupferbürsten gegen die Oberfläche der Messingplatten des Kollektors entstehen. Bei dieser Gelegenheit

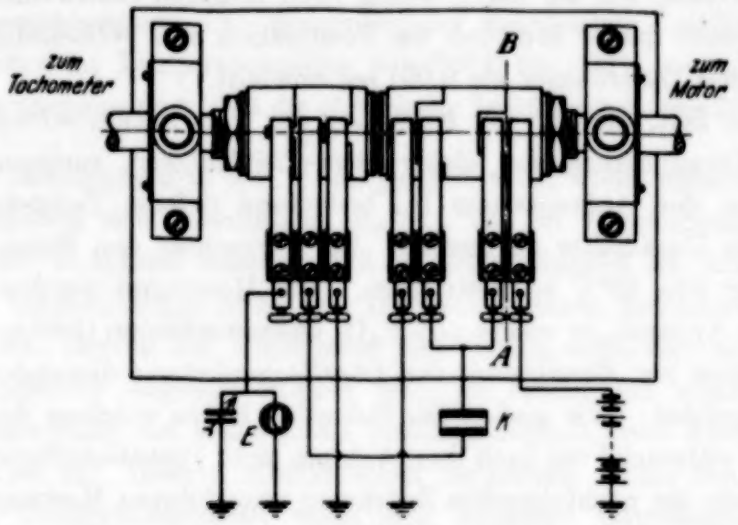


Fig. 5a.

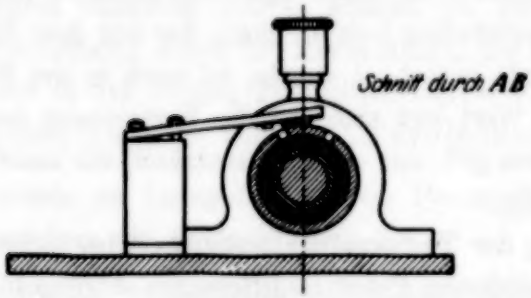


Fig. 5b.

sprechen wir dem Feinmechaniker N. M. Reinow für die Ausführung und Verbesserung der Konstruktion des Umschalters unseren Dank aus.

Die Resultate der Messungen, die mit dem beschriebenen Umschalter ausgeführt wurden, sind in der Fig. 4 (Kreise) angeführt.

Die von 140 bis 100° C mit dem Umschalter gemessenen Punkte schließen sich vollkommen an die Leitfähigkeitskurve der höheren Temperaturen an (siehe auch Fig. 4).

Unterhalb 100° C ist es nicht gelungen, die Messung mit dem Umschalter auszuführen, weil die Methode nicht empfindlich genug war. Der

im Gebiet von 100 bis 140° mit dem Umschalter gemessene Strom scheint Anfangsstrom zu sein, d. h. in der ersten 0,001 sec kann die Polarisationsbildung noch vernachlässigt werden. Bei höheren Temperaturen stellt sich die Polarisation so schnell ein, daß wir bei der Strommessung nach 0,001 sec schon nicht mehr den Anfangsstrom beobachten, sondern ein Zwischenstadium.

Über 200° C gibt schließlich der mit dem Umschalter gemessene Strom dieselben Werte, wie bei der Messung nach längeren Zeiträumen. Dieser Umstand weist darauf hin, daß die Polarisation sich vollständig während eines kürzeren Zeitraumes als 0,001 sec einstellt.

Da die Zeit, die für das Eintreten der Polarisation erforderlich ist, mit der Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit zunimmt, könnte man hoffen, den Anfangsstrom bei bedeutend tieferen Temperaturen als 100° C ohne Umschalter zu messen. Wir versuchten den Strom bei einer Temperatur von 25° C zu bestimmen. Die Messungen wurden in einem besonderen Apparat, in einem mit P_2O_5 ausgetrockneten Gehäuse, mit Benutzung eines zur Beseitigung der Oberflächenleitung dienenden Schutzringes ausgeführt. Wir maßen das Potential, bis zu welchem das Elektrometer sich während 1 sec nach dem Anlegen einer Potentialdifferenz auflud. Die im Laufe der nachfolgenden Zeiträume ausgeführten Messungen wiesen einen schnellen Stromabfall auf. Bei der gegebenen Potentialdifferenz war der Reststrom so klein, daß es uns nicht gelungen ist, ihn zu bestimmen. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit, der aus dem Stromwert im Laufe der ersten Sekunde berechnet wurde, ist auch in der Fig. 4 (Kreuze) dargestellt. Dieser Wert legt sich auf die Fortsetzung der Geraden, die für hohe Temperaturen gilt, mit einer Genauigkeit, die innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegt.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit im Gebiet unterhalb 270° C wurde bei verschiedenen Potentialdifferenzen durchgeführt. Die Versuche zeigten, daß sowohl die Anfangs- wie auch die Restleitfähigkeit im Temperaturgebiet von 270° C bis 110° C von der angelegten Spannung bei Gradienten von 200 bis 13000 Volt/cm unabhängig ist.

Es folgt aus allen angeführten Messungen, daß die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des NaCl bis 550° C durch folgende Formel dargestellt wird:

$$\sigma = A e^{-\frac{B}{T}},$$

wenn man den Einfluß der Polarisation ausschließt; bei höheren Temperaturen beginnt die Bewegung des zweiten Ions (Cl) deutlich zu werden.

Bei unter 270° liegenden Temperaturen bildet sich in NaCl-Kristallen eine Polarisation, deren Wert mit der Abnahme der Temperatur zunimmt, während die Einsatzgeschwindigkeit abnimmt.

Wählt man für die Messungen verschiedene Zeiträume nach dem Stromschluß, so erhält man vollständig verschiedene Temperaturabhängigkeiten im Gebiet, wo die Zeit des Eintretens der Polarisation mit diesen Zeiträumen vergleichbar ist (siehe die Abhandlung von Zalesski).

Zusammenfassung. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des NaCl wurden im Temperaturgebiet von 25° C bis 800° C ausgeführt.

Es ist nachgewiesen, daß die elektrische Leitfähigkeit von 25 bis 550° C durch die Beziehung $\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}$ dargestellt wird, wobei unterhalb 270° C die Polarisation sich auszubilden beginnt, die im Temperaturgebiet von 270 bis 140° so schnell einsetzt, daß es nicht gelungen ist, den Anfangsstrom zu messen, sogar nicht bei Anwendung eines besonders gebauten Umschalters, obwohl der Umschalter den Strom 0,001 sec, nachdem die Potentialdifferenz angelegt worden war, zu bestimmen erlaubte. Der Temperaturverlauf der elektrischen Restleitfähigkeit wird durch dieselbe Formel, aber mit anderen Koeffizienten dargestellt. Man bekommt verschiedene Temperaturgesetze, wenn man irgendein Zwischenstadium des Stromes mißt.

Bei Temperaturen oberhalb 550° C kommt zu der Leitung durch Na^+-Ionen noch eine Leitung durch Cl^--Ionen hinzu, die für das Auftreten eines zweiten Gliedes in der obigen Temperaturformel verantwortlich ist, wie insbesondere durch Versuche von B. D. Tasulachov gezeigt wurde.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. A. Joffé ausgeführt; ihm sprechen wir unseren Dank aus.

Leningrad, Staatliches Physikalisch-Technisches Institut.

Die β-Strahlung und das Energieprinzip.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 9. Juli 1930.)

Die Kernelektronen zeigen auffällige Eigenschaften, deren Verständnis große Schwierigkeiten entgegenstehen. Solche Eigenschaften sind:

I. Das kontinuierliche Spektrum der β-Strahlen.

II. Die scharf definierten β-Zerfallskonstanten.

III. Das Verschwinden des Elektronenspins in den Atomkernen; die Kernelektronen liefern keinen Beitrag zum Gesamtmoment der Kerne (z. B. Stickstoff *).

Die Tatsache I wird bekanntlich als eine tiefgreifende Schwierigkeit betrachtet, welche geeignet sein dürfte, die Gültigkeit des Prinzips der Erhaltung der Energie einzuschränken.

I und II zusammen bedeuten eine besondere Sehwierigkeit **.

Der vom Verfasser versuchten quantitativen Behandlung des β-Zerfalls *** liegt die Voraussetzung zugrunde, daß das β-Teilchen mit einem Drehimpuls den Kern verlässt, aber die Zentrifugalkraft im Kerninneren aufhört. Diese Vorstellung wird besonders durch die Tatsache III unterstützt, da die Unterdrückung des Bohrschen Magnetons im Kern zugleich das Verschwinden der vom Azimutalquant herrührenden Zentrifugalkraft im Kerninnern bedeutet.

Die wellenmechanische Berechnung lieferte die Zerfallskonstante

$$\left.\begin{aligned}\lambda = \frac{1}{n\,(n+1)\,.\,1^2\,.\,3^2\ldots(2n\quad 1)^2} \\ \cdot\left(\frac{2\pi}{h}\right)^{2n+2}\cdot\frac{{r_0}^{2n+1}}{m+\dfrac{E_0}{c^2}}\left(2mE_0+\frac{E_0^2}{c^2}\right)^{\frac{2n+3}{2}}\end{aligned}\right\} \qquad \text{(a)}$$

in Abhängigkeit von der azimutalen Quantenzahl (n), dem Radius r_0, sowie einem Energiewert E_0.

In einer zitierten früheren Mitteilung hat Verfasser **** willkürlich die wahrscheinlichste Zerfallsenergie in der Formel (a) verwendet.

---

* R. de L. Kronig, Naturw. **16**, 335, 1928.
** L. Meitner, Phys. ZS. **30**, 515, 1929.
*** ZS. f. Phys. **60**, 168, 176, 686, 1930.
**** L. c. S. 686.

Die folgende Auffassung scheint demgegenüber gewisse Vorteile zu haben.

Den Widerspruch zwischen I und II können wir durch die Annahme beseitigen, daß das β-Teilchen im Atomkern eine scharf definierte Energie hat. Dieser scharfe Energiewert soll nun die mittlere Energie des primären β-Spekrums sein. Damit wird das Prinzip der Erhaltung der Energie zwar nicht für die einzelnen Kernprozesse, doch wenigstens statistisch gültig bleiben *. Es handelt sich hier also um eine Reduktion der Schwierigkeiten: aus der obigen Hypothese folgen einerseits die statistische Gültigkeit der Erhaltung der Energie, andererseits die scharfen Zerfallskonstanten. Die Annahme selbst, daß das Elektron im Kern einen scharfen Energiewert repräsentiert, enthält wohl keinen inneren Widerspruch.

Was das quantitative betrifft, so ist die mittlere Zerfallsenergie nur bei Ra E bekannt **; sie beträgt etwa 350000 Volt. Setzen wir *** in (a) $n = 4$ und für λ und E_0 die Zerfallskontante bzw. die mittlere Zerfallsenergie von Ra E ein, so ergibt sich

$$r_0\,(\text{Ra E}) = 1{,}2 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}.$$

In den zitierten Mitteilungen versuchte ich die Breite des primären β-Spektrums mit dem Radius r_0 in Zusammenhang zu bringen ****. Eine etwas freie Überlegung — die an sich beliebig paradox sein mag — hat mich damals veranlaßt, zwischen der Energiebreite des β-Spektrums (ΔE) dem aus (a) berechneten Radius r_0 und der durch universelle Konstanten bestimmten Länge $\varrho = \frac{e^2}{mc^2}$ (welche in der klassischen Physik als der Elektronenradius betrachtet wird) die folgende Beziehung zu vermuten:

$$\Delta E = \frac{e^2}{r_0} - \frac{e^2}{\varrho} = \frac{e^2}{r_0} - mc^2 \qquad \text{(b)}$$

Setzen wir in (b) für r_0 den bei Ra E gefundenen Wert ein, so ergibt sich $\Delta E = 700000$ Volt in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

---

* Nach dieser Auffassung sollte also das kontinuierliche β-Spektrum bei dem Zerfall entstehen ohne irgendwelchen Energieausgleich im Einzelvorgang. Diese Erscheinung dürfte vielleicht mit dem Wiederentstehen des im Kern unterdrückten Impulsmoments zusammenhängen.

** C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 109, 1928. — L. Meitner, l. c.

*** J. Kudar, l. c.

**** L. c. S. 174.

Bei anderen Elementen ist die mittlere Zerfallsenergie nicht bekannt. Einigermaßen können noch Ra D und UX_1 berücksichtigt werden, da das β-Spektrum bei diesen nicht sehr breit ist. Nimmt man

$$E_0 \text{ (Ra D)} \sim 20000 \text{ Volt}$$
$$E_0 \text{ (U X}_1\text{)} \sim 100000 \text{ Volt}$$

an, so ergibt sich r_0 bei Ra D etwas größer, bei UX_1 etwas kleiner als $\varrho = \frac{e^2}{mc^2}$ *. Damit ist wenigstens der qualitative Inhalt der Beziehung (b) wiederum bestätigt.

Ein weiterer Vergleich mit der Erfahrung ist zurzeit noch ganz unmöglich, da bei den anderen β-strahlenden Kernen jegliche Kenntnis der mittleren Zerfallsenergie fehlt **.

Das Ziel dieser Notiz war, einerseits darauf hinzuweisen, daß man wenigstens die statistische Gültigkeit der Energieerhaltung für den radioaktiven Zerfall vorteilhaft aufrechterhalten kann, andererseits zu betonen, daß die universelle Größe $\frac{e^2}{mc^2}$ im Problem des β-Zerfalls eine eigenartige Rolle zu spielen scheint.

---

* L. c. S. 179 und 687.

** Die auch l. c. S. 689 benutzten Werte für die wahrscheinlichste Zerfallsenergie sind auch völlig unzuverlässig.

Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen mit gleichzeitiger Erwärmung *.

Von **S. Arzibyschew** und **W. J. U. Juschakow** in Irkutsk.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1930.)

Der Widerstand eines Nickeldrahtes, der einem Zuge unterworfen ist, nimmt zuerst ab, erreicht ein Minimum und fängt dann an zu wachsen. Diese Erscheinung hängt ab von der Temperatur und verschwindet völlig beim Curiepunkt. Deshalb halten wir es für bewiesen, daß die Widerstandsänderung des gespannten Nickeldrahtes mit seinem Ferromagnetimus innigst zusammenhängt.

In der Phys. Zeitschr. 1928, Nr. 24 erschien eine Arbeit von S. R. Seth und Chetan Aland über den Einfluß des Zuges auf den Widerstand eines Nickeldrahtes. Merkwürdigerweise nimmt zuerst sein Widerstand ab, erreicht ein Minimum und fängt dann an zu wachsen. Dabei macht sich eine Art Hysteresis bemerkbar, da die Widerstandsänderung beim Spannen eine andere ist als beim Entspannen. Bridgman**, der dieselbe Erscheinung beobachtete, hat die Vermutung ausgesprochen, daß sie mit dem Ferromagnetismus des Nickels zusammenhängt. Unseres Wissens fand bis jetzt diese Behauptung keine Bestätigung***, deshalb unternahmen wir die vorliegende Arbeit, um die Frage zu klären.

Die Vorversuche zeigten uns, daß die Widerstandsänderungen sehr klein sind, so daß eine sehr empfindliche Anordnung erforderlich ist, die noch Änderungen von 0,002% zu messen gestattet. Eine Wheatstonesche Brücke mit passenden Widerständen und einem empfindlichen Galvanometer verbürgt die erforderliche Empfindlichkeit. Schwieriger war es, den Einfluß des großen Temperaturkoeffizienten des Nickels zu beseitigen. Im Temperaturgebiet von 300 bis 400° C ändert sich der Widerstand um 0,3%/Grad, so daß es notwendig ist, die Temperatur des Drahtes während der Messung auf mindestens $^1/_{100}{}^0$ konstant zu halten, was kaum möglich ist.

Wir beseitigten diese Schwierigkeit, indem wir zwei Widerstände der Brücke aus gleichen Nickeldrahtstücken anfertigten und sie zusammen in einen elektrischen Ofen brachten.

---

* Vorgetragen in der Sitzung des Biol.-Geographischen Instituts am 20. März 1930.

** Handbuch der Physik, herausgegeben von Geiger und Scheel, Bd. XIII, S. 35.

*** Wegen Mangel an Literatur in Irkutsk können wir das nicht mit Sicherheit behaupten.

Fig. 1 zeigt schematisch die von uns benutzte Versuchsanordnung. In einem elektrischen Ofen waren zwei Nickeldrähte, 50 cm lang und 0,3 mm dick, gespannt, deren Enden mit zwei Eisendrahtstücken verlötet waren. Mit denselben Drahtstücken waren noch zwei kupferne Leiter verlötet, die mit dem Widerstand Q und mit dem Stöpselrheostat R verbunden waren.

Die Widerstände r und r_1 der Nickeldrähte betrugen bei Zimmertemperatur je 0,7 Ohm, die Widerstände Q und R je 100 Ohm. Der Nickeldraht r wurde mittels einer Schraubvorrichtung S gespannt. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Thermoelement T gemessen. Sie war etwas höher an den Enden des Ofens, so betrug sie bei 340° in der Mitte in den Punkten A und C 352°. Die entsprechende Korrektur wurde bei der Verwertung der Messungen berücksichtigt.

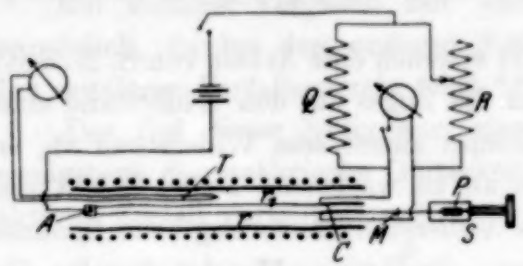


Fig. 1.

Die relative Widerstandsänderung des Drahtes dr/r wurde nach der Galvanometerablenkungsmethode bestimmt. Wenn man die Widerstände der Brücke so reguliert, daß der Strom im Galvanometer gleich Null wird und dann einen Widerstand, z. B. r um Δr, ändert, so fließt im Galvanometer ein Strom

$$\Delta J = \frac{R \cdot \Delta r}{L}.$$

L bedeutet hier eine Größe, die von den Widerständen der Brücke und des Galvanometers abhängt.

Wenn wir statt r den Widerstand R um ΔR ändern, so wird im Galvanometer ein Strom

$$\Delta J_0 = \frac{r \cdot \Delta R}{L}$$

fließen. Dividiert man den einen dieser Ausdrücke durch den anderen, so bekommt man

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta J}{\Delta J_0} \cdot \frac{\Delta R}{R} = \frac{n}{n_0} \cdot \frac{\Delta R}{R}, \qquad (1)$$

wo n und n_0 die entsprechenden Galvanometerausschläge bedeuten. Diese Methode erlaubte die Messungen genau und rasch auszuführen, so daß ein volle Messung beim Spannen und nachfolgendem Entspannen des Drahtes im Mittel nur drei Minuten dauerte. Gewöhnlich machten wir bei jeder Temperatur drei solche Messungen.

Nachdem die Temperatur des Ofens sich eingestellt hatte, wurde der Draht r mittels der Schraubvorrichtung und der Feder P mit einer Kraft von 100 g gespannt. Das war die Anfangslage bei jeder Messung. Jetzt brachten wir den Nullstrich des Okularmikrometers des Mikrokops auf die Marke M des Drahtes und regulierten den Widerstand R so, daß das Galvanometer keinen Ausschlag zeigte. Dann spannten wir den Draht und registrierten die Galvanometerablenkung für jede aufeinanderfolgende Verlängerung um 0,05 mm.

Vor dem ersten Versuch wurden die Drähte 2 Stunden lang bei 500 oder 600° ausgeglüht und nachdem ausgemessen, indem wir die Temperatur des Ofens allmählich herabsetzten. Wiederholte Versuche mit demselben Draht gaben dieselben Resultate, nur konnte man eine kleine Verminderung der Widerstandsänderungen und eine bedeutende Abnahme der Elastizität des Drahtes beobachten. Wir arbeiteten mit möglichst kleinen Spannungen, um die Elastizitätsgrenze nicht zu überschreiten, was jedoch nicht immer gelang, besonders bei hoher Temperatur und wiederholten Versuchen. Am Schluß jeder Messung brachten wir die Marke M mit dem Nullstrich

Tabelle 1.

t	21°		223°		
$\frac{\Delta l}{l} 10^4$	Galvanometerausschlag in Skalenteilen				
0	**0** **0**	0 − 1	**0** **+ 1**	0 − 0,5	0 + 1,5
1			**− 3,3** **− 6**	− 5 − 7	− 3,5 − 5,6
2	**− 16** **− 20**	− 17,5 − 22	**− 6** **− 9**	− 8,3 − 9,4	− 6,5 − 9
3			**− 6,7** **− 8,4**	− 8 − 9,3	− 8 − 9,2
4	**− 25,8** **− 26,5**	− 27,6 − 28,5	**− 6** **− 6,5**	− 6,7 − 7	− 6,2 − 6,2
6	**− 26,5** **− 27**	− 27,7 − 28	**+ 1,5**	0	+ 1
8	**− 25** **− 25,2**	− 25,5 − 27			
10	**− 22**	− 22,5			
n_0		13,5		26,4	

t	271°		401°		
$\frac{\Delta l}{l} 10^4$	Galvanometerausschlag in Skalenteilen				
0	**0** **− 0,5**	0 − 1	**0** **1**	0 1,6	0 0,5
1	**− 0,5** **− 2**	− 1 − 3	**8,7** **10**	10 10,6	8 9,8
2	**+ 1,5** **0**	+ 1,2 0	**17,8** **19**	20 19,3	17,5 17,5
3	**+ 4,5** **4,5**	+ 4 + 3,7	**28** **27**	29 29,3	27,1 27
4	**+ 8,5** **8,5**	+ 8,5 + 9	**36,6**	38,2	36
6	**+ 19,5**	+ 19			
8					
10					
n_0		30,1		40,3	

der Okularskale zur Deckung, aber der Zeiger der Feder P kam nicht immer in die Anfangslage und zeigte dabei eine Verminderung der Zugkraft um 10 bis 30 g.

Die endgültigen Versuche wurden mit zwei Stücken Nickeldraht ausgeführt, mit einem Gehalt von 99% Nickel*.

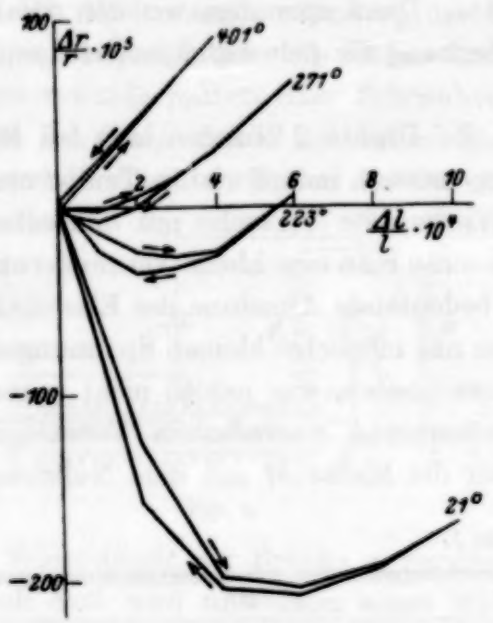


Fig. 2.
Zweiter Versuch. Draht Nr. 1.

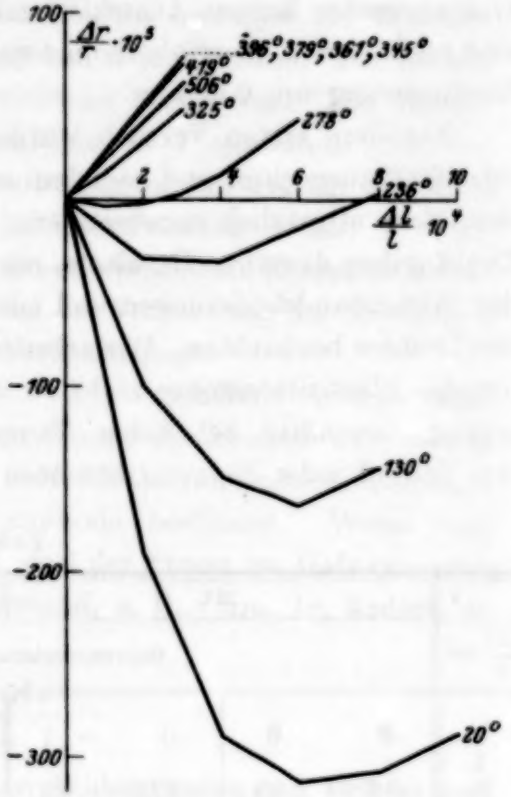


Fig. 3.
Erster Versuch. Draht Nr. 2.

Tabelle 1 enthält einige Resultate aus der zweiten Meßreihe mit dem Draht Nr. 1.

Die letzte Zeile der Tabelle 1 enthält die beobachteten Galvanometerausschläge bei der Veränderung des Widerstandes R (96 Ohm) um 0,1 Ohm. Aus den beobachteten Galvanometerausschlägen wurden die relativen Widerstandsänderungen mittels der Gleichung (1) berechnet. indem wir noch eine kleine Korrektur hinzufügen, um den Widerstand der Zuleitung CQ zu berücksichtigen. Die fettgedruckten Daten entsprechen den in der Fig. 2 gezeichneten hysteresisartigen Kurven, die wir bei jeder Temperatur beobachtet haben.

---

* Wir sprechen Frau N. M. Waksberg unseren innigsten Dank aus für die Analyse des Drahtes, die sie für uns ausgeführt hat.

Diese Kurven haben einen viel regelmäßigeren Charakter als diejenigen der oben zitierten Autoren.

Die Kurve, die der Spannung entspricht, geht bei nicht zu hohen Temperaturen immer etwas höher als diejenige der Entspannung, aber ist dieser ähnlich. Die Vermutung liegt nahe, daß diese Erscheinungen, mindestens zum Teil, auf die kleinen bleibenden Deformationen zurückzuführen sind. Aber da doch nicht bekannt ist, was wir für „wahre"

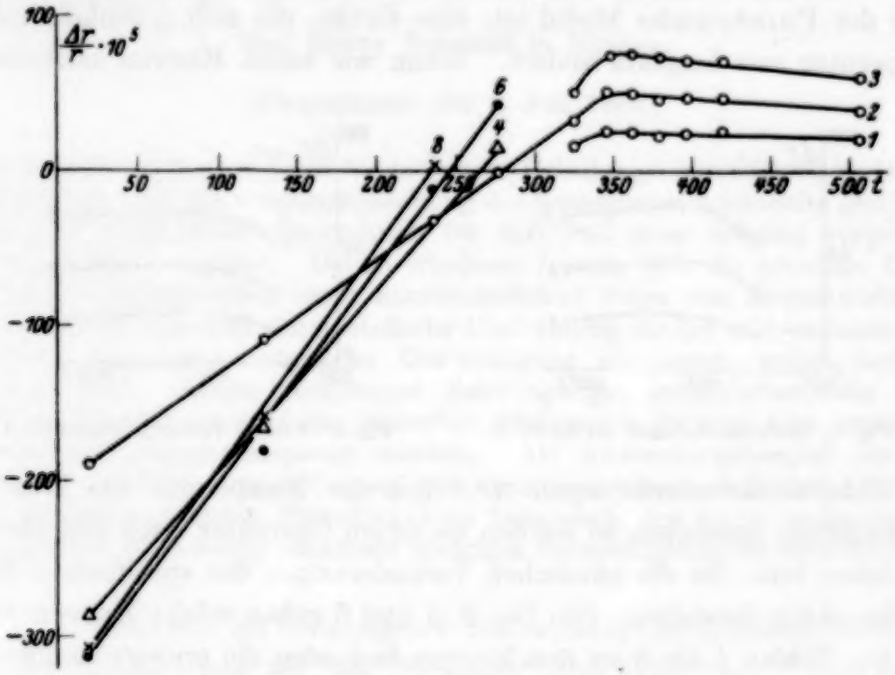


Fig. 4. Erster Versuch. Draht Nr. 2.

Widerstandsänderungen halten sollen, nehmen wir das arithmetische Mittel aus den Werten, die dem Spannen und dem Entspannen entsprechen*.

Die Ergebnisse der ersten Meßreihe mit dem Draht Nr. 2 sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt.

Man sieht, daß die Widerstandsminima nur bis ungefähr 290° beobachtbar sind. Da der Curiepunkt für Nickel bei 357° liegt, konnte man annehmen, daß die beobachtete Erscheinung mit dem Ferromagnetismus nichts zu tun hat. Man muß aber bedenken, daß die Verlängerung und die gleichzeitige Querkontraktion des Drahtes selbst eine Widerstandsvergrößerung hervorrufen muß. Deshalb wäre es nötig, die Verhältnisse zwischen der Spannung und dem spezifischen Widerstand zu bestimmen. Es wäre nicht schwer, die erforderlichen Überlegungen zu machen, wenn

* Die Ergebnisse wären die nämlichen, wenn wir auch die Widerstandsänderungen allein bei der Spannung oder Entspannung berücksichtigt hätten.

man den Modul von Poisson für alle Temperaturen kennt, was wir jedoch nicht feststellen konnten.

Aber diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Beziehungen zwischen der relativen Veränderung des vollen und des spezifischen Widerstandes berücksichtigt:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta \varrho}{\varrho} + \frac{\Delta l}{l}(1+2\sigma),$$

wo σ der Poissonsche Modul ist, eine Größe, die sich jedenfalls mit der Temperatur nur langsam ändert. Wenn wir somit Kurven zeichnen, die

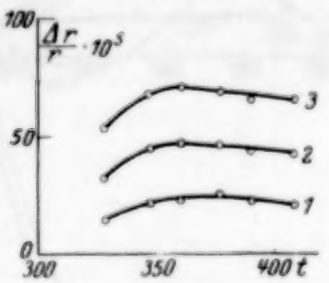


Fig. 5. Zweiter Versuch. Draht Nr. 2.

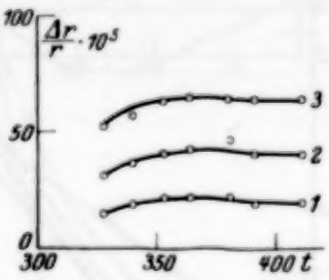


Fig. 6. Dritter Versuch. Draht Nr. 1.

die Widerstandsveränderungen $\Delta r/r$ mit der Temperatur bei konstanter Verlängerung darstellen, so werden sie ihrem Charakter nach fast identisch mit denen sein, die die nämlichen Veränderungen des spezifischen Widerstandes $\Delta \varrho/\varrho$ darstellen. Die Fig. 4, 5 und 6 geben solche Kurven wieder.

Die Zahlen 1 bis 8 an den Kurven bedeuten die entsprechenden Verlängerungen multipliziert mit 10^4.

Alle Kurven haben einen ausgeprägten Knick zwischen 343 und 360°. Die Temperatur, die dem Inflexionspunkt entspricht, liegt schätzungsweise bei 353°, was sehr nahe mit dem Curiepunkt zusammenfällt. In der beschriebenen Erscheinung spielt diese Temperatur die Rolle einer kritischen Temperatur, bei deren Überschreitung sich der Charakter der Erscheinung wesentlich ändert. Die Kurven werden schwach gegen die Abszisse geneigte Gerade, und das bedeutet, daß bei diesen Temperaturen die Widerstandsänderungen hauptsächlich der geometrischen Formänderung zuzuschreiben sind.

Somit halten wir für bewiesen, daß die Widerstandsverminderung des Nickeldrahtes, der einem Zuge unterworfen ist, mit seinem Ferromagnetismus auf das innigste zusammenhängt.

Irkutsk, Universität.

Zur Theorie der erzwungenen Transversalschwingungen homogener Stäbe konstanten Querschnitts.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

(Eingegangen am 4. Juli 1930.)

Unter Benutzung der zunächst für plötzliche Belastungsänderungen abgeleiteten Resultate wird die Schwingungsgleichung des homogenen, beiderseits gestützten Stabes mit konstantem Querschnitt für den Fall eines beliebig vorgelegten Störungsgliedes integriert. Die so erhaltene Lösung gibt die jeweilige Durchbiegung als Superposition einer kontinuierlichen Folge von Impulswirkungen wieder; aus ihr läßt sich durch einfache Umformung die der momentanen Lastverteilung zugeordnete statische Durchbiegung abtrennen, wobei dann die übrigbleibenden Glieder denjenigen Schwingungen entsprechen, die durch den Einschaltvorgang und die hinterher erfolgenden stetigen bzw. unstetigen Belastungsänderungen angeregt werden. Als Anwendungsbeispiel wird der Fall einer zeitlich veränderlichen, mit beliebiger Geschwindigkeit über den Stab hinwegwandernden Einzellast kurz behandelt, der durch geeignete Spezialisierungen die Lösung praktisch wichtiger Belastungsfälle zu liefern vermag.

1. Das Problem der erzwungenen Stabschwingungen, das in technischer Hinsicht insbesondere für den Brücken-* und Schiffbau** von hervorragender Bedeutung ist, wurde von A. Kriloff*** durch Entwicklung des Störungsgliedes nach den Eigenfunktionen der entsprechenden Randwertaufgabe, von St. Timoschenko**** mit Benutzung der Methode der Normalkoordinaten sowie neuerdings von verschiedenen Autoren unter Heranziehung der Integralgleichungstheorie† behandelt. In der vorliegenden Arbeit wird die Lösung in engem Anschluß an die für Saiten und Seile durchgeführten Rechnungen†† durch Anwendung eines kürzlich††† von

---

* Vgl. z. B. Fr. Bleich, Theorie und Berechnung der eisernen Brücken, § 5 (Berlin 1924); W. Hort, Die Bautechnik **6**, 37, 50, 1928.

** Vgl. z. B. A. Kriloff und C. H. Müller, Encykl. d. math. Wiss. IV, 3, Art. 22, Nr 6 (Leipzig 1907).

*** A. Kriloff, Math. Ann. **61**, 211, 1905.

**** St. Timoschenko, ZS. f. Math. u. Phys. **59**, 163, 1911.

† Vgl. z. B. W. Hort, Die Differentialgleichungen des Ingenieurs. 2. Aufl., § 129 (Berlin 1925).

†† H. Schmidt, ZS. f. Phys. **59**, 117, 1929; **60**, 269, 702, 1930; **62**, 696, 1930.

††† H. Schmidt, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **9**, 491, 1929.

mir hervorgehobenen Integrationsverfahrens ermittelt. Die Grundlage dieses Verfahrens bildet die früher* bewiesene Relation

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{tz}}{F(z)}\,dz=\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\sum_{\sigma}\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma}e^{tz_\sigma}\cdot A_\lambda^{(\sigma)}\cdot\frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!}\ \text{für}\ t>0,\\ \frac{1}{2}\cdot\displaystyle\sum_{\sigma}A_1^{(\sigma)}\ \text{für}\ t=0,\\ 0\ \text{für}\ t<0\end{array}\right\}\tag{1,1}$$

mit

$$\frac{1}{F(z)}=\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma}\frac{A_\lambda^{(\sigma)}}{(z-z_\sigma)^\lambda}+\sum_{\varkappa=0}^{\infty}B_\varkappa^{(\sigma)}\cdot(z-z_\sigma)^\varkappa\,(\sigma=1,2,\ldots),\tag{1,11}$$

wobei $|\,z/F(z)\,|$ für $z\to\infty$ als beschränkt vorauszusetzen ist, und wobei sämtliche (isoliert liegenden) Nullstellen $z=z_\sigma$ der analytischen Funktion $F(z)$ Realteile kleiner als $a>0$ besitzen sollen; speziell gilt somit für $F(z)=z$ die bekannte Beziehung

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{tz}}{z}\,dz=\left\{\begin{array}{l}1\ \text{für}\ t>0,\\ \frac{1}{2}\ \text{für}\ t=0,\\ 0\ \text{für}\ t<0.\end{array}\right\}.\tag{1,2}$$

Die Differentialgleichung der erzwungenen Transversalschwingungen schreiben wir mit Beschränkung auf den Fall konstanten Stabquerschnitts vom Trägheitsmoment J unter den üblichen vereinfachenden Voraussetzungen in der Form

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}+c^2\frac{\partial^4 w}{\partial x^4}=\frac{1}{\varrho}\cdot p\,(x,t)\tag{1,3}$$

mit

$$c^2=\frac{EJ}{\varrho},\tag{1,31}$$

wobei ϱ die Masse pro Längeneinheit, E den Elastizitätsmodul und $p\,(x,t)$ die auf die Längeneinheit bezogene Belastung bedeutet. Die gesuchte Durchbiegung $w\,(x,t)$ werde den beiden Anfangsbedingungen

$$[w\,(x,t)]_{t=0}=\left[\frac{\partial w}{\partial t}\right]_{t=0}=0\tag{1,32}$$

* H. Schmidt, ZS. f. Phys. **39**, 474, 1926.

unterworfen; überdies hat sie vier Randbedingungen zu erfüllen, die für den praktisch in erster Linie interessierenden beiderseits gestützten Stab durch

$$[w(x,t)]_{x=0} = [w(x,t)]_{x=l} = \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right]_{x=0} = \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right]_{x=l} = 0 \quad (1,33)$$

gegeben sind, unter l die Länge des Stabes verstanden.

Zur Vorbereitung ermitteln wir diejenige Lösung $u(x,t;\,z,\zeta)$ von

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + c^2 \cdot \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = e^{xz+t\zeta}, \quad (1,4)$$

die die auf u umgeschriebenen Randbedingungen (1, 33), mithin die Relationen

$$[u(x,t;z,\zeta)]_{x=0} = [u(x,t;z,\zeta)]_{x=l} = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right]_{x=0} = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right]_{x=l} = 0 \quad (1,41)$$

befriedigt. Als partikuläres Integral ergibt sich hier sofort

$$u_1(x,t;z,\zeta) = \frac{e^{xz+t\zeta}}{\zeta^2 + c^2 z^4},$$

und da die zugehörige homogene Gleichung

$$\frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} + c^2 \cdot \frac{\partial^4 u_0}{\partial x^4} = 0$$

durch die Funktion

$$u_0 = e^{x\gamma+t\zeta}$$

mit

$$\gamma = \left\{ \begin{array}{l} \pm\gamma_1 = \pm\sqrt{\frac{i\zeta}{c}}, \\ \pm\gamma_2 = \pm\sqrt{-\frac{i\zeta}{c}} \end{array} \right\} \quad (1,42)$$

gelöst wird (hierbei ist derjenige Zweig der Quadratwurzel zu wählen, der für einen positiv-reellen Radikanden einen positiven Wert annimmt), so ist zur Erfüllung der Forderungen (1, 33)

$$u(x,t;z,\zeta) = \frac{e^{t\zeta}}{\zeta^2 + c^2 z^4} \cdot \{e^{xz} + Ae^{x\gamma_1} + Be^{-x\gamma_1} + Ce^{x\gamma_2} + De^{-x\gamma_2}\}$$

mit

$$A + B + C + D = -1,$$
$$Ae^{l\gamma_1} + Be^{-l\gamma_1} + Ce^{l\gamma_2} + De^{-l\gamma_2} = -e^{lz},$$
$$A + B - C - D = \frac{icz^2}{\zeta},$$
$$Ae^{l\gamma_1} + Be^{-l\gamma_1} - Ce^{l\gamma_2} - De^{-l\gamma_2} = \frac{icz^2}{\zeta} \cdot e^{lz}$$

zu setzen. Hieraus berechnet sich

$$A = -\frac{\zeta - icz^2}{2\zeta} \cdot \frac{e^{lz} - e^{-l\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}}, \quad B = \frac{\zeta - icz^2}{2\zeta} \cdot \frac{e^{lz} - e^{l\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}},$$
$$C = -\frac{\zeta + icz^2}{2\zeta} \cdot \frac{e^{lz} - e^{-l\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}}, \quad D = \frac{\zeta + icz^2}{2\zeta} \cdot \frac{e^{lz} - e^{l\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}},$$

so daß

$$u(x,t;z,\zeta) = \frac{e^{t\zeta}}{\zeta^2 + c^2 z^4} \cdot \Big\{ e^{xz} - \frac{\zeta - icz^2}{2\zeta} \cdot \Big[\frac{e^{x\gamma_1} - e^{-x\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}} \cdot e^{lz} + \frac{e^{(l-x)\gamma_1} - e^{-(l-x)\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}} \Big] - \frac{\zeta + icz^2}{2\zeta} \Big[\frac{e^{x\gamma_2} - e^{-x\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}} \cdot e^{lz} + \frac{e^{(l-x)\gamma_2} - e^{-(l-x)\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}} \Big] \Big\} \qquad (1,5)$$

wird.

2. Als erstes Beispiel werde der Fall einer zur Zeit $t = 0$ plötzlich einsetzenden gleichförmigen Belastung eines Stababschnitts von der Länge δ behandelt. Dann ist also in (1, 3)

$$p(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } t < 0, \\ p_1(x) \text{ für } t > 0 \end{array} \right\} \qquad (2,1)$$

mit

$$p_1(x) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } 0 < x < x_0, \\ p_0 \text{ für } x_0 < x < x_0 + \delta, \\ 0 \text{ für } x_0 + \delta < x < l \end{array} \right\} \qquad (2,11)$$

zu wählen, wofür wegen (1, 2)

$$p(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{d\zeta}{2\pi i \cdot \zeta} \Big\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{xz + t\zeta - x_0 z}}{z} dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{xz + t\zeta - (x_0 + \delta) z}}{z} dz \Big\} \qquad (2,12)$$

geschrieben werden kann. Auf Grund des linearen Superpositionsprinzips ergibt sich demnach die zugehörige, den Randbedingungen (1, 33) genügende

Durchbiegung $w(x, t)$ mit Benutzung der Lösung (1, 5) des Problems (1, 4), (1, 41) zu

$$w(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i \varrho} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{t\zeta}}{\zeta} \cdot \sum_{n=1}^{5} J_n(\zeta)\, d\zeta \tag{2,2}$$

mit

$$J_1(\zeta) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-x_0)z} - e^{(x-x_0-\delta)z}}{z \cdot (\zeta^2 + c^2 z^4)}\, dz,$$

$$J_2(\zeta) = -\frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{e^{x\gamma_1} - e^{-x\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}} + \frac{e^{x\gamma_2} - e^{-x\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}} \right\} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-x_0)z} - e^{(l-x_0-\delta)z}}{z \cdot (\zeta^2 + c^2 z^4)}\, dz,$$

$$J_3(\zeta) = \frac{ic}{2\zeta} \cdot \left\{ \frac{e^{x\gamma_1} - e^{-x\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}} - \frac{e^{x\gamma_2} - e^{-x\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}} \right\} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-x_0)z} - e^{(l-x_0-\delta)z}}{\zeta^2 + c^2 z^4} \cdot z\, dz,$$

$$J_4(\zeta) = -\frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{e^{(l-x)\gamma_1} - e^{-(l-x)\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}} + \frac{e^{(l-x)\gamma_2} - e^{-(l-x)\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}} \right\} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-x_0 z} - e^{-(x_0+\delta)z}}{z \cdot (\zeta^2 + c^2 z^4)}\, dz,$$

$$J_5(\zeta) = \frac{ic}{2\zeta} \cdot \left\{ \frac{e^{(l-x)\gamma_1} - e^{-(l-x)\gamma_1}}{e^{l\gamma_1} - e^{-l\gamma_1}} - \frac{e^{(l-x)\gamma_2} - e^{-(l-x)\gamma_2}}{e^{l\gamma_2} - e^{-l\gamma_2}} \right\} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-x_0 z} - e^{-(x_0+\delta)z}}{\zeta^2 + c^2 z^4} \cdot z\, dz,$$

und dieser Ansatz muß wegen (1, 1) zugleich auch die Anfangsbedingungen (1, 32) erfüllen. Weitere Anwendung von (1, 1) liefert dann zunächst

$$J_4(\zeta) = J_5(\zeta) = 0,$$

ferner

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-x_0-\delta)z}}{z \cdot (\zeta^2 + c^2 z^4)}\, dz = \frac{1}{\zeta^2} - \frac{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_1} + e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_1}}{4\zeta^2} - \frac{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_2} + e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_2}}{4\zeta^2},$$

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-x_0-\delta)z}}{\zeta^2 + c^2 z^4} \cdot z\, dz = \frac{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_1} + e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_1}}{4ic\zeta} - \frac{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_2} + e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_2}}{4ic\zeta}$$

sowie

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(x-x_0-\delta)z}}{z\cdot(\zeta^2+c^2z^4)}\,dz=\begin{cases}\dfrac{1}{\zeta^2}-\dfrac{e^{(x-x_0-\delta)\gamma_1}+e^{-(x-x_0-\delta)\gamma_1}}{4\zeta^2}\\ \dfrac{e^{(x-x_0-\delta)\gamma_2}+e^{-(x-x_0-\delta)\gamma_2}}{4\zeta^2}\ \text{für}\ x\geqq x_0+\delta,\\ 0\ \text{für}\ x\leqq x_0+\delta.\end{cases}$$

Entsprechende Relationen bestehen für $\delta=0$, so daß (2, 2) nach einfacher Umformung in

$$w(x,t)=\left.\begin{cases}\dfrac{p_0}{\varrho}\{J_1^*(0)+J_2^*(0)-J_1^*(\delta)-J_2^*(\delta)\}\ \text{für}\ 0\leqq x\leqq x_0,\\ \dfrac{p_0}{\varrho}\{J_0^*-J_1^*(\delta)-J_2^*(\delta)-J_3^*(0)-J_4^*(0)\}\ \text{für}\ x_0\leqq x\leqq x_0+\delta,\\ \dfrac{p_0}{\varrho}\{-J_3^*(0)-J_4^*(0)+J_3^*(\delta)+J_4^*(\delta)\}\ \text{für}\ x_0+\delta\leqq x\leqq l\end{cases}\right\}\quad(2,21)$$

übergeht, falls

$$J_0^*=\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{t\zeta}}{\zeta^3}\,d\zeta,$$

$$J_1^*(\delta)=\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{t\zeta}\cdot\frac{\{e^{x\gamma_1}-e^{-x\gamma_1}\}\cdot\{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_1}+e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_1}\}}{4\zeta^3\cdot\{e^{l\gamma_1}-e^{-l\gamma_1}\}}\,d\zeta,$$

$$J_2^*(\delta)=\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{t\zeta}\cdot\frac{\{e^{x\gamma_2}-e^{-x\gamma_2}\}\cdot\{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_2}+e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_2}\}}{4\zeta^3\cdot\{e^{l\gamma_2}-e^{-l\gamma_2}\}}\,d\zeta,$$

$$J_3^*(\delta)=\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{t\zeta}\cdot\frac{\{e^{(l-x)\gamma_1}-e^{-(l-x)\gamma_1}\}\cdot\{e^{(x_0+\delta)\gamma_1}+e^{-(x_0+\delta)\gamma_1}\}}{4\zeta^3\cdot\{e^{l\gamma_1}-e^{-l\gamma_1}\}}\,d\zeta,$$

$$J_4^*(\delta)=\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}e^{t\zeta}\cdot\frac{\{e^{(l-x)\gamma_2}-e^{-(l-x)\gamma_2}\}\cdot\{e^{(x_0+\delta)\gamma_2}+e^{-(x_0+\delta)\gamma_2}\}}{4\zeta^3\cdot\{e^{l\gamma_2}-e^{-l\gamma_2}\}}\,d\zeta$$

gesetzt wird. Auch jetzt wieder sind die Vorbedingungen für die Anwendbarkeit von (1, 1) erfüllt; insbesondere wird

$$J_0^*=\begin{cases}\dfrac{t^2}{2}\ \text{für}\ t\geqq 0,\\ 0\ \text{für}\ t\leqq 0,\end{cases}$$

und da in Analogie zu (1, 11) unter Beachtung von (1, 42)

$$\frac{\{e^{x\gamma_1}-e^{-x\gamma_2}\}\cdot\{e^{(l-x_0-\delta)\gamma_1}+e^{-(l-x_0-\delta)\gamma_1}\}}{4\zeta^3\cdot\{e^{l\gamma_1}-e^{-l\gamma_1}\}}=\frac{x}{2l}\cdot\frac{1}{\zeta^3}$$
$$+\frac{ix}{12lc}\{3(l-x_0-\delta)^2-(l^2-x^2)\}\cdot\frac{1}{\zeta^2}$$
$$+\left[\frac{x\cdot(l-x_0-\delta)^2}{48lc^2}\{2(l^2-x^2)-(l-x_0-\delta)^2\}-\frac{x(l^2-x^2)(7l^2-3x^2)}{720lc^2}\right]\cdot\frac{1}{\zeta}$$
$$+\cdots\cdots\cdots\cdots=-\frac{l^4\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi}{l}(x_0+\delta)\right]}{\nu^5\pi^5c^2}\cdot\frac{1}{\zeta-\frac{i\nu^2\pi^2c}{l^2}}+\cdots$$

gilt, so erhalten wir für $t\geqq 0$:

$$J_1^*(\delta)=\frac{xt^2}{4l}+\frac{ixt}{12lc}\{3(l-x_0-\delta)^2-(l^2-x^2)\}$$
$$+\frac{x(l-x_0-\delta)^2}{48lc^2}\{2(l^2-x^2)-(l-x_0-\delta)^2\}-\frac{x(l^2-x^2)(7l^2-3x^2)}{720lc^2}$$
$$-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{l^4\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi}{l}(x_0+\delta)\right]}{\nu^5\pi^5c^2}e^{i\frac{\nu^2\pi^2ct}{l^2}},$$

hingegen

$$J_1^*(\delta)=0\ \text{für}\ t\leqq 0.$$

Ferner geht $J_2^*(\delta)$ aus $J_1^*(\delta)$ durch Vertauschung von i mit $-i$, desgleichen $J_3^*(\delta)$ bzw. $J_4^*(\delta)$ aus $J_1^*(\delta)$ bzw. $J_2^*(\delta)$ durch Vertauschung von x mit $l-x$ sowie von $l-x_0$ mit $-x_0$ hervor. Demnach liefert (2, 21) als definitive Lösung unseres Problems die Beziehung

$$w(x,t)=\left\{\begin{array}{l}\frac{p_0}{\varrho}\{w_1(x)-w_0(x,t)\}\ \text{für}\ t\geqq 0,\\ 0\ \text{für}\ t\leqq 0\end{array}\right\}\qquad(2,3)$$

mit

$$w_0(x,t)=\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^4}{\nu^5\pi^5c^2}\cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right)-\cos\left[\frac{\nu\pi}{l}(x_0+\delta)\right]\right\}$$
$$\cdot\cos\left(\frac{\nu^2\pi^2ct}{l^2}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\qquad(2,31)$$

und

$$w_1(x)=\left\{\begin{array}{ll}w_1^{(1)}(x)&\text{für}\ \ 0\leqq x\leqq x_0,\\ w_1^{(2)}(x)&\text{für}\ \ x_0\leqq x\leqq x_0+\delta,\\ w_1^{(3)}(x)&\text{für}\ \ x_0+\delta\leqq x\leqq l,\end{array}\right\}\qquad(2,32)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} w_1^{(1)}(x) &= \frac{x(l-x_0)^2}{24\,l\,c^2}\{2(l^2-x^2)-(l-x_0)^2\}-\frac{x(l-x_0-\delta)^2}{24\,l\,c^2}\{2(l^2-x^2)-(l-x_0-\delta)^2\},\\ w_1^{(2)}(x) &= -\frac{x(l-x_0-\delta)^2}{24\,l\,c^2}\{2(l^2-x^2)-(l-x_0-\delta)^2\}+\frac{x(l-x)}{24\,c^2}\{l^2-x^2+lx\}\\ &\quad -\frac{(l-x)\,x_0^2}{24\,l\,c^2}\{2x(2l-x)-x_0^2\},\\ w_1^{(3)}(x) &= -\frac{(l-x)\,x_0^2}{24\,l\,c^2}\{2x(2l-x)-x_0^2\}+\frac{(l-x)(x_0+\delta)^2}{24\,l\,c^2}\{2x(2l-x)-(x_0+\delta)^2\} \end{aligned}\right\} \quad (2,33)$$

zu setzen ist. Die Funktion $w_1(x)$ mißt die zu der in (2, 11) verzeichneten Lastverteilung $p_1(x)$ gehörende statische Durchbiegung des Stabes, und $w_0(x,t)$ stimmt für $t=0$ mit der Fourierentwicklung der mit der Periode $2l$ ungerade periodisch fortgesetzten Funktion $w_1(x)$ überein. Offensichtlich kann die dynamische Durchbiegung (2, 3) den doppelten Betrag der statischen Durchbiegung nicht überschreiten.

Für den Fall einer im Zeitpunkt $t=0$ bewirkten *Ent*lastung ist mit Benutzung von (2, 11)

$$p(x,t) = \left\{\begin{array}{r} p_1(x) \text{ für } t<0, \\ 0 \text{ für } t>0 \end{array}\right\} \quad (2,4)$$

oder

$$p(x,t) = p_1(x) - \frac{p_1(x)}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{t\zeta}}{\zeta}\,d\zeta \quad (2,41)$$

zu wählen, womit die vorhergehenden Ausführungen unter Beibehaltung der dort verwendeten Bezeichnungen sofort

$$w(x,t) = \left\{\begin{array}{l} \frac{p_0}{\varrho}\cdot w_1(x) \quad \text{für } t\leqq 0, \\ \frac{p_0}{\varrho}\cdot w_0(x,t) \text{ für } t\geqq 0 \end{array}\right\} \quad (2,5)$$

ergeben.

Zur Übertragung unserer Resultate auf *Einzel*lasten hat man $p_0 = P_0/\delta$ zu setzen und den Grenzübergang $\delta \to 0$ zu vollziehen; alsdann gehen (2, 3) bzw. (2, 5) in

$$w^*(x,t) = \left\{\begin{array}{l} \frac{P_0}{\varrho}\cdot\{w_1^*(x)-w_0^*(x,t)\} \text{ für } t\geqq 0, \\ 0 \text{ für } t\leqq 0 \end{array}\right\} \quad (2,6)$$

bzw.

$$w^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{P_0}{\varrho} \cdot w_1^*(x) \quad \text{für } t \leqq 0, \\ \dfrac{P_0}{\varrho} \cdot w_0^*(x,t) \text{ für } t \geqq 0 \end{array} \right\} \tag{2,7}$$

mit

$$w_0^*(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^3}{\nu^4 \pi^4 c^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x_0}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \cos\left(\frac{\nu^2 \pi^2 c\, t}{l^2}\right) \tag{2,81}$$

und

$$w_1^*(x) = \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{x \cdot (l - x_0)}{6\,l c^2} \cdot \{2\,l x_0 - x_0^2 - x^2\} \text{ für } 0 \leqq x \leqq x_0, \\ \dfrac{x_0 \cdot (l - x)}{6\,l c^2} \cdot \{2\,l x - x^2 - x_0^2\} \text{ für } x_0 \leqq x \leqq l \end{array} \right\} \tag{2,82}$$

über.

Schließlich berechnet sich die Durchbiegung unter der Wirkung eines *Einzelimpulses* vom Betrage P_0^*, der dem Stab an der Stelle $x = x_0$ im Zeitpunkt $t = t_0$ mitgeteilt wird, gemäß (2, 6) und (2, 7) zunächst zu

$$w^{**}(x,t) = \frac{P_0^*}{\varrho} \cdot \lim_{\tau \to 0} \frac{w_0^*(x,\ t - t_0 - \tau) - w_0^*(x,\ t - t_0)}{\tau} \text{ für } t \geqq t_0,$$

wofür sich wegen (2, 81) nach Ausführung des Grenzübergangs $\tau \to 0$

$$w^{**}(x,t) = \frac{P_0^*}{\varrho l c} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2}{\nu^2 \pi^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x_0}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left[\frac{\nu^2 \pi^2 c}{l^2}(t - t_0)\right] \Bigg\} \text{ für } t \geqq t_0 \tag{2,9}$$

ergibt.

3. Um nunmehr (1, 3) mit (1, 32) und (1, 33) bei beliebig vorgelegtem Störungsglied $p(x,t)$ zu integrieren, führen wir unter Anwendung von (1, 2) die stückweise konstante Hilfsfunktion

$$p_{km}(x,t) = \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=1}^{m} \frac{p(\eta_\varkappa^*, \sigma_\mu^*)}{(2\pi i)^2} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t - s_{\mu-1})\zeta}}{\zeta}\, d\zeta - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t - s_\mu)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta \right\}$$
$$\cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - y_{\varkappa-1})z}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - y_\varkappa)z}}{z}\, dz \right\} \tag{3,1}$$

mit $y_{\varkappa-1} < \eta_\varkappa^* < y_\varkappa$ und $s_{\mu-1} < \sigma_\mu^* < s_\mu$ ein, die bei unbegrenzter Verfeinerung sämtlicher Teilintervalle $y_{\varkappa-1} \leqq x \leqq y_\varkappa$ und $s_{\mu-1} \leqq t \leqq s_\mu$ mit

$p(x,t)$ identisch wird†. Die zu dem Störungsglied $p_{km}(x,t)$ gehörende Auslenkung $w_{km}(x,t)$ ergibt sich durch Vergleich von (3, 1) mit (2, 12) gemäß (2, 3) und (2, 31) sofort zu

$$w_{km}(x,t) = \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=1}^{m} p(\eta_\varkappa^*, \sigma_\mu^*) \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{\nu\mu}^{(\nu)}(x,t)$$

mit

$$w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t) = -\frac{2\,l^4}{\nu^5 \pi^5 \varrho c^2} \cdot \left\{\cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_{\varkappa-1}\right) - \cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_\varkappa\right)\right\}$$
$$\cdot \left\{\cos\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t - s_{\mu-1})\right] - \cos\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t - s_\mu)\right]\right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right),$$

woraus wegen der gleichmäßigen Konvergenz der Reihe

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t)$$

durch Übergang zu unbegrenzter Intervallverfeinerung

$$\lim w_{km}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lim \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=1}^{m} p(\eta_\varkappa^*, \sigma_\mu^*) \cdot w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t)$$

folgt. Unter Voraussetzung gliedweiser Ausführbarkeit der in (1, 3) vorzunehmenden Differentiationen gilt aber für die gesuchte Lösung

$$w(x,t) = \lim w_{km}(x,t),$$

und da Anwendung des ersten Mittelwertsatzes der Differentialrechnung die beiden Relationen

$$\cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_{\varkappa-1}\right) - \cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_\varkappa\right) = \frac{\nu\pi}{l} \cdot (y_\varkappa - y_{\varkappa-1}) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi}{l} \eta_\varkappa\right)$$

mit $y_{\varkappa-1} < \eta_\varkappa < y_\varkappa$ und

$$\cos\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t - s_{\mu-1})\right] - \cos\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t - s_\mu)\right] =$$
$$-\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2} \cdot (s_\mu - s_{\mu-1}) \cdot \sin\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t - \sigma_\mu)\right]$$

---

† Vgl. hierzu die völlig analogen Ausführungen im 14. Abschnitt meiner Mitteilung ZS. f. Phys. **62**, 696, 1930. Die Übertragung dieses Verfahrens auf Membranen und Platten wird den Gegenstand besonderer Arbeiten bilden.

mit $s_{\mu-1} < \sigma_\mu < s_\mu$ liefert, so wird bei integrierbarer Störungsfunktion

$$w(x,t) = \frac{1}{\varrho l c} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^3}{\nu^3 \pi^3} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \int_0^l \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) dy \int_0^t p(y,s) \cdot \sin\left[\frac{\nu^2 \pi^2 c}{l^2}(t-s)\right] ds, \tag{3,2}$$

falls nachträglich über die willkürlich wählbaren Zwischenstellen $\eta_\varkappa^*$ und σ_μ^* die Verfügung

$$\eta_\varkappa^* = \eta_\varkappa, \quad \sigma_\mu^* = \sigma_\mu$$

getroffen wird.

Die Lösung (3, 2) stimmt mit derjenigen überein, zu der Kriloff (l. c. S. 221) durch Entwicklung von $p(x,t)$ nach den Eigenfunktionen des Randwertproblems (1, 3), (1, 33) gelangt ist; durch sie wird, wie sich sofort durch Vergleich mit (2, 9) ergibt, die Durchbiegung $w(x,t)$ als Superposition einer kontinuierlichen Folge von Impulswirkungen dargestellt.

Gilt

$$p(y,s) = p_\mu(y,s)$$
$$\text{für } s_{\mu-1} < s < s_\mu \; (\mu = 1, 2, \ldots, m) \; (s_0 = 0, s_m = t), \tag{3,21}$$

unter $p_\mu(y,s)$ stetige und stetig differenzierbare Funktionen von s verstanden, so geht (3, 2) durch partielle Integration nach s in

$$w(x,t) = \frac{1}{\varrho l c^2} \cdot \left\{ W_1(x,t) + W_2(x,t) + \sum_{\mu=1}^{m-1} W_3^{(\mu)}(x,t) + \sum_{\mu=1}^{m} W_4^{\mu}(x,t) \right\} \tag{3,3}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}
W_1(x,t) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^4}{\nu^4 \pi^4} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \int_0^l p(y,t) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) dy, \\
W_2(x,t) &= -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^4}{\nu^4 \pi^4} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \cos\left(\frac{\nu^2 \pi^2 c t}{l^2}\right) \cdot \int_0^l p(y,0) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) dy, \\
W_3^{(\mu)}(x,t) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^4}{\nu^4 \pi^4} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \int_0^l \cos\left[\frac{\nu^2 \pi^2 c}{l^2}(t-s_\mu)\right] \\
&\qquad \cdot \{p_\mu(y,s_\mu) - p_{\mu+1}(y,s_\mu)\} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) dy, \\
W_4^{(\mu)}(x,t) &= -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^4}{\nu^4 \pi^4} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \\
&\qquad \cdot \int_0^l \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) dy \int_{s_{\mu-1}}^{s_\mu} \frac{\partial}{\partial s}[p_\mu(y,s)] \cdot \cos\left[\frac{\nu^2 \pi^2 c}{l^2}(t-s)\right] ds
\end{aligned}\right\} \tag{3,31}$$

über. Hierin mißt $W_1(x,t)$ die der momentanen Lastverteilung $p(x,t)$ zugeordnete statische Durchbiegung; die Funktion $W_2(x,t)$ entspricht gemäß (2, 6) und (2, 81) der durch das Einsetzen der Belastung im Zeitpunkt $t=0$ erregten Stabschwingung, während die Funktionen $W_3^{(\mu)}(x,t)$ bzw. $W_4^{(\mu)}(x,t)$, wie leicht aus (2, 7) und (2, 6) zu entnehmen ist, auf diejenigen Schwingungen zurückzuführen sind, die durch die plötzlichen Belastungssprünge bzw. durch die kontinuierlichen Folgen zeitlich-stetiger Belastungsänderungen bedingt werden.

Reduziert sich die Belastung des Stabes auf eine an der festen Stelle $x=x_0$ angreifende, zeitlich veränderliche Einzelkraft $P(t)$, für die in Analogie zu (3, 21)

$$P(s)=P_\mu(s) \text{ für } s_{\mu-1}<s<s_\mu\ (\mu=1,2,\ldots,m)\ (s_0=0,\ s_m=t) \tag{3,4}$$

vorausgesetzt werde, so liefert (3, 2) in bekannter Weise

$$w^*(x,t)=\frac{1}{\varrho l c}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^2}{\nu^2\pi^2}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right)\cdot\int_0^t P(s)\cdot\sin\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t-s)\right]ds, \tag{3,5}$$

wofür sich auch

$$w^*(x,t)=\frac{1}{\varrho l c^2}\cdot\left\{W_1^*(x,t)+W_2^*(x,t)+\sum_{\mu=1}^{m-1}W_3^{(\mu)*}(x,t)+\sum_{\mu=1}^{m}W_4^{(\mu)*}(x,t)\right\} \tag{3,6}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}
W_1^*(x,t)&=\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^4}{\nu^4\pi^4}\cdot P(t)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right),\\
W_2^*(x,t)&=-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^4}{\nu^4\pi^4}\cdot P(0)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu^2\pi^2 ct}{l^2}\right),\\
W_3^{(\mu)*}(x,t)&=\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^4}{\nu^4\pi^4}\cdot\{P_\mu(s_\mu)-P_{\mu+1}(s_\mu)\}\\
&\qquad\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t-s_\mu)\right],\\
W_4^{(\mu)*}(x,t)&=-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^4}{\nu^4\pi^4}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right)\\
&\qquad\cdot\int_{s_{\mu-1}}^{s_\mu}\frac{\partial}{\partial s}[P_\mu(s)]\cdot\cos\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t-s)\right]ds
\end{aligned}\right\} \tag{3,61}$$

schreiben läßt. Gilt beispielsweise

$$P(t) = P_0 \cdot \cos(\omega t), \tag{3,7}$$

so ergibt (3, 5) für die zugehörige Durchbiegung $w^*(x,t)$ den Ausdruck

$$w^*(x,t) = \frac{2P_0 l^3}{\varrho} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right)}{\nu^4\pi^4 c^2 - \omega^2 l^4} \cdot \left\{\cos(\omega t) - \cos\left(\frac{\nu^2\pi^2 ct}{l^2}\right)\right\}, \tag{3,71}$$

der für $\omega = 0$ mit (2, 6) identisch wird.

4. Besonderes Interesse hat mit Rücksicht auf seine praktische Bedeutung der Fall *beweglicher* Belastungen zu beanspruchen†. Sei $P(t)$ der Betrag einer zeitlich veränderlichen Einzellast, die den Stab zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $x = 0$ betritt und die sich mit der Geschwindigkeit $v = v(t)$ derart fortbewegt, daß das Stabende $x = l$ zur Zeit $t = t_0$ erreicht wird. Bezeichnet dann $\xi = \xi(t)$ die jeweilige Laststellung für $0 \leqq t \leqq t_0$, so ist in (3, 2)

$$p(x,t) = \left\{ \begin{array}{rl} 0 & \text{für } 0 < x < \xi(t), \\ P(t) & \text{für } \xi(t) < x < \xi(t) + \delta, \\ 0 & \text{für } \xi(t) + \delta < x < l \end{array} \right\} \tag{4,1}$$

zu wählen und der Grenzübergang $\delta \to 0$ zu vollziehen, was unter Vertauschung der Integrationsreihenfolge

$$w^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\varrho l c} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^2}{\nu^2\pi^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \int_0^t F_\nu(t;s)\,ds \text{ für } 0 \leqq t \leqq t_0, \\ \frac{1}{\varrho l c} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^2}{\nu^2\pi^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \int_0^{t_0} F_\nu(t;s)\,ds \text{ für } t \geqq t_0 \end{array} \right\} \tag{4,2}$$

mit

$$F_\nu(t;s) = P(s) \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi}{l} \cdot \xi(s)\right] \cdot \sin\left[\frac{\nu^2\pi^2 c}{l^2}(t-s)\right] \tag{4,21}$$

liefert. Bewegt sich beispielsweise die in (3, 7) verzeichnete Kraft mit der *konstanten* Geschwindigkeit $v = v_0$, so gilt $\xi(t) = v_0 t$ sowie $t_0 = l/v_0$,

† Über die direkte Behandlung dieses Falles vgl. meinen Beitrag zu den Verhandlungen des III. Internationalen Kongresses für technische Mechanik, Stockholm 1930.

und (4, 2) ergibt für $0 \leqq t \leqq l/v_0$ die bereits von St. Timoschenko (l. c. S. 201) angegebene und diskutierte Beziehung

$$w^*(x,t) = -\frac{P_0 l^3}{\varrho \pi^2 c} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} (\alpha_\nu + \beta_\nu) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu^2 \pi^2 c t}{l^2}\right)$$
$$+ \frac{P_0 l^3}{\varrho} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin\left[\left(\frac{\nu \pi v_0}{l} + \omega\right) t\right]}{\nu^4 \pi^4 c^2 - (\nu \pi l v_0 + \omega l^2)^2} + \frac{\sin\left[\left(\frac{\nu \pi v_0}{l} - \omega\right) t\right]}{\nu^4 \pi^4 c^2 - (\nu \pi l v_0 - \omega l^2)^2} \right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \quad (4,3)$$

mit

$$\alpha_\nu = \frac{1}{\nu^2} \cdot \frac{\nu \pi l v_0 + \omega l^2}{\nu^4 \pi^4 c^2 - (\nu \pi l v_0 + \omega l^2)^2}, \quad \beta_\nu = \frac{1}{\nu^2} \cdot \frac{\nu \pi l v_0 - \omega l^2}{\nu^4 \pi^4 c^2 - (\nu \pi l v_0 - \omega l^2)^2}, \quad (4,31)$$

während für $t \geqq l/v_0$

$$w^*(x,t) = -\frac{P_0 l^3}{\varrho \pi^2 c} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} (\alpha_\nu + \beta_\nu) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu^2 \pi^2 c t}{l^2}\right)$$
$$+ \frac{P_0 l^3}{\varrho \pi^2 c} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \alpha_\nu \cdot \cos\left[\left(\frac{\nu \pi v_0}{l} + \omega\right) \frac{l}{v_0}\right] + \beta_\nu \cdot \cos\left[\left(\frac{\nu \pi v_0}{l} - \omega\right) \frac{l}{v_0}\right] \right\}$$
$$\cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left[\frac{\nu^2 \pi^2 c}{l^2}\left(t - \frac{l}{v_0}\right)\right] + \frac{P_0 l^3}{\varrho} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin\left[\left(\frac{\nu \pi v_0}{l} + \omega\right) \frac{l}{v_0}\right]}{\nu^4 \pi^4 c^2 - (\nu \pi l v_0 + \omega l^2)^2} \right.$$
$$\left. + \frac{\sin\left[\left(\frac{\nu \pi v_0}{l} - \omega\right) \frac{l}{v_0}\right]}{\nu^4 \pi^4 c^2 - (\nu \pi l v_0 - \omega l^2)^2} \right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l^2}\right) \cdot \cos\left[\frac{\nu^2 \pi^2 c}{l^2}\left(t - \frac{l}{v_0}\right)\right] \quad (4,4)$$

wird. Auf den Fall gleichmäßig *beschleunigt* beweglicher Belastungen, der praktisch für die Untersuchung von Bremsvorgängen wichtig ist, wird in anderem Zusammenhang eingegangen werden.

Leipzig, Theoretisch-Physikalisches Institut, Juli 1930.

Über eine Erweiterung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes†.

Von **B. Lagunoff** in Kiew.

(Eingegangen am 23. Juni 1930.)

Auf Grund der Einführung des asymmetrischen vollen Tensors $N = \text{grad}\,\Phi$ für den Feldtensor anstatt des antisymmetrischen Teiltensors $M = \text{rot}\,\Phi$ werden die Gleichungen des allgemeinen Materiefeldes aufgestellt, die als die vermutlich richtige Erweiterung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes erscheinen.

1. Es seien:

x^i die Komponenten des *Ortszahlenquadrupels* X des Punktes (X) des vierdimensionalen $(i = 1, 2, 3, 4)$ Riemann-Einsteinschen *Raumzeitfeldes*;

g_{ik} die Komponenten des *Mensortensors* $G(X)$ in diesem Punkte des Feldes;

φ_i die Komponenten des *Zustandsvektors* $\Phi(X)$ in diesem Punkte;

$n_{ik} = \varphi_{ik} - \Gamma^a_{ik}\,\varphi_a$, $\left(\varphi_{ik} = \dfrac{\partial \varphi_i}{\partial x^k}, \Gamma^l_{ik} = \left\{\begin{matrix} ik \\ l \end{matrix}\right\}\right)$ die Komponenten des *Gradiententensors* $N = \text{grad}\,\Phi$ im Felde des Vektors Φ, d. i. des *allgemeinen Materiefeldtensors*;

$n^*_{ik} = n_{ki}$ die Komponenten des zu dem Tensor N *konjugierten* Tensors N^*;

$n_{ik} = m_{ik} + l_{ik}$, $N = M + L$ und $n^*_{ik} = -m_{ik} + l_{ik}$, $N^* = -M + L$, wo also $m_{ik} = \frac{1}{2}(n_{ik} - n^*_{ik}) = \frac{1}{2}(\varphi_{ik} - \varphi_{ki})$, $l_{ik} = \frac{1}{2}(n_{ik} + n^*_{ik}) = \frac{1}{2}(\varphi_{ik} + \varphi_{ki}) - \Gamma^a_{ik}\,\varphi_a$ die Komponenten des antisymmetrischen *Rotationstensors* $M = \text{rot}\,\Phi$ bzw. des symmetrischen *Deformationstensors* $L = \text{def}\,\Phi$ sind, d. i. des *elektromagnetischen Feldtensors* bzw. des *eigentlichen Materiefeldtensors*;

q^i die Komponenten des *allgemeinen Materiestromvektors* $Q(X)$ im Punkte X des Raumzeitfeldes;

$q^i = p^i + o^i$, $Q = P + O$ und $q^{*i} = -p^i + o^i$, $Q^* = -P + O$, wo p^i, o^i Komponenten des *elektromagnetischen Stromvektors* P bzw. des *eigentlichen Materiestromvektors* O sind;

r^k_i die Komponenten des *Krümmungstensors* R und $r = \delta^\alpha_\beta r^\beta_\alpha$ die *skalare Krümmung* im Punkte (X) des Raumzeitfeldes;

$u^k_i = \frac{1}{2}(n^{k\alpha} n_{i\alpha} + n^{\alpha k} n_{\alpha i}) - \frac{1}{4}\delta^k_i n^{\alpha\beta} n_{\alpha\beta} + q^k \varphi_i - \frac{1}{2}\delta^k_i q^\alpha \varphi_\alpha$ die Komponenten des *Energietensors U des allgemeinen Materiefeldes*;

† Vortrag, gehalten in der zweiten Versammlung der Ukrainischen Physikerassoziation in Kiew, 7. bis 11. Juni 1930.

$u_i^k = t_i^k + s_i^k - \frac{1}{2}\delta_i^k m^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta}$, $U = T + S - G\,(ML)$, wo also $t_i^k = \frac{1}{2} m^{k\alpha} m_{i\alpha} - \frac{1}{4}\delta_i^k m^{\alpha\beta} m_{\alpha\beta} + p^k \varphi_i - \frac{1}{2}\delta_i^k p^\alpha \varphi_\alpha$, $s_i^k = \frac{1}{2} l^{k\alpha} l_{i\alpha} - \frac{1}{4}\delta_i^k l^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta} + o^k \varphi_i - \frac{1}{2}\delta_i^k o^\alpha \varphi_\alpha$ die Komponenten der *Energietensoren* T, S *des elektromagnetischen* bzw. *des eigentlichen Materiefeldes* sind.

2. Wir machen die Ansätze:

$$q^i = \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, n^{i\alpha})}{\partial x^\alpha} + \Gamma^i_{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}, \quad Q = \operatorname{div} N; \tag{I}$$

also ist insbesondere

$$\left.\begin{aligned} p^i &= \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, m^{i\alpha})}{\partial x^\alpha}, & P &= \operatorname{div} M\,\dagger, \\ o^i &= \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, l^{i\alpha})}{\partial x^\alpha} + \Gamma^i_{\alpha\beta} l^{\alpha\beta}, & O &= \operatorname{div} L, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

und es bestätigen sich die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} q^i &= p^i + o^i, & Q &= P + O \\ \text{und} \quad q^{*i} &= -p^i + o^i, & Q^* &= -P + O \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

mit

$$q^{*i} = \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, n^{*i\alpha})}{\partial x^\alpha} + \Gamma^i_{\alpha\beta} n^{*\alpha\beta}, \quad Q^* = \operatorname{div} N^*;$$

$$\varkappa u_i^k = r_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k r, \quad \varkappa U = R - \tfrac{1}{2} G r \ (\varkappa = \text{const}). \tag{II}$$

Wegen der Tatsache, daß die Divergenz des Tensors $R - \frac{1}{2} G r$ gleich Null ist, folgt aus (II):

$$\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, u_i^\alpha)}{\partial x^\alpha} - \tfrac{1}{2} u^{\alpha\beta} \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{d x^i} = 0, \quad \operatorname{div} U = 0;$$

und hieraus erhalten wir, nach Einsetzen der Werte u_i^α und $u^{\alpha\beta} = g^{\gamma\beta} u_\gamma^\alpha$ und nach notwendigen, etwas umständlichen Umrechnungen

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} n_{i\alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, n^{*\alpha\beta})}{\partial x^\beta} + \Gamma^\alpha_{\beta\gamma} n^{*\beta\gamma} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} n^*_{i\alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, n^{\alpha\beta})}{\partial x^\beta} + \Gamma^\alpha_{\beta\gamma} n^{\beta\gamma} \right) \\ &\quad + l^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta, i} + \varphi_i \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial (\sqrt{-g}\, q^\alpha)}{\partial x^\alpha} + \frac{1}{2} m_{i\alpha} q^\alpha = 0, \end{aligned}$$

† Die Wellengleichung (I) des allgemeinen Materiefeldes kommt hier in gleicher Weise wie die natürliche Erweiterung der Wellengleichung des elektromagnetischen Feldes vor.

wo

$$l_{kl,i} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial l_{il}}{\partial x^k} + \frac{\partial l_{ki}}{\partial x^l} - \frac{\partial l_{kl}}{\partial x^i}\right) - \Gamma^{\gamma}_{kl} l_{i\gamma}$$

die Komponenten eines Tensors dritten Grades sind. Ersetzen wir hier N und N^* durch ihre Ausdrücke in M und L, so bekommen wir die Gleichung

$$m_{ia}(q^a - \mathrm{div}^a M) + l_{ia}\,\mathrm{div}^a L + l^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta,i} + \varphi_i \,\mathrm{div}\, Q = 0,$$

und wegen (1) schließlich die Gleichung

$$n_{ia} o^a + l^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta,i} + \varphi_i \,\mathrm{div}\, Q = 0. \qquad \text{(III)}$$

Insbesondere erhalten wir für $L = 0$, $M = 0$

$m_{ia}(p^a - \mathrm{div}^a M) + \varphi_i \,\mathrm{div}\, P = 0$ bzw. $l_{ia}\,\mathrm{div}^a L + l^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta,i} + \varphi_i \,\mathrm{div}\, O = 0$,

also wegen (1)

$\varphi_i \,\mathrm{div}\, P = 0$, d. i. $\mathrm{div}\, P = 0$ bzw. $l_{ia} o^a + l^{\alpha\beta} l_{\alpha\beta,i} + \varphi_i \,\mathrm{div}\, O = 0$.

3. Wählen wir die Funktion

$$L = \varkappa K + E$$

mit

$$K = (N)^2 + (Q\Phi) = \tfrac{1}{2} n^{\alpha\beta} n_{\alpha\beta} + q^\alpha q_\alpha = \tfrac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\vartheta} n_{\alpha\beta} n_{\gamma\vartheta} + g^{\alpha\beta} q_\beta q_\alpha,$$

$$E = g^{\alpha\beta}\left(\Gamma^{\vartheta}_{\alpha\beta}\Gamma^{\gamma}_{\vartheta\gamma} - \Gamma^{\gamma}_{\alpha\vartheta}\Gamma^{\vartheta}_{\beta\gamma}\right)$$

als die *Lagrangesche Funktion* des Raumzeitfeldes, d. i. als die Funktion, für die das auf ein endliches Gebiet X des Raumzeitfeldes ausgedehnte Integral

$$\int_{(X)} \boldsymbol{L}\,(dx), \quad \left(\boldsymbol{L} = \sqrt{-g}\,L, \quad g = |g_{ik}|, \quad (dx) = dx^1 dx^2 dx^3 dx^4\right)$$

stationär ist, so bekommen wir die Feldgesetze (I), (II) und, folglich, (III), wenn wir für beliebige Variationen der φ_i und g_{ik}† die Variation des Integrals $\int_{(X)} \boldsymbol{L}\,(dx)$ gleich Null setzen. Denn es gilt — unter der Voraussetzung, daß die Variationen der φ_i und g_{ik} außerhalb des endlichen Gebietes X verschwinden —:

$$\delta \int_{(X)} \boldsymbol{L}\,(dx) = \int_{(X)} \delta \boldsymbol{L}\,(dx)$$

und, wie sich ausrechnen läßt,

$$\delta \boldsymbol{L} = \sqrt{-g}\left\{\varkappa\,(\mathrm{div}^\alpha N - q^\alpha)\,\delta\varphi_\alpha + \left((r^{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g^{\alpha\beta} r - \varkappa\,(u^{\alpha\beta} - z^{\alpha\beta})\right)\delta g_{\alpha\beta}\right\},$$

wo $z^{ik} = \dfrac{1}{2}\dfrac{1}{\sqrt{-g}}\dfrac{\partial}{\partial x^\gamma}\sqrt{-g}\,(\varphi^i n^{k\gamma} + \varphi^k n^{\gamma i} - \varphi^\gamma n^{ik}) - \Gamma^i_{\gamma\vartheta}\varphi^k n^{\gamma\vartheta}$

† Nicht der q^i, die hier unverändert bleiben sollen, was sich in der Weise erzielen läßt, daß man die *Funktion* L der *unabhängig variierenden Größen* Φ, G, Q als die *Lagrangesche Funktion bezüglich der* Φ *und* G, *nicht der* Q annimmt.

die Komponenten eines divergenzartigen Tensors zweiten Grades Z sind, welcher, bei der Integration über das endliche Gebiet X, aus der Variation verschwindet.

4. In den Gleichungen (I), (II), (III) kommen die Vektoren Φ und Q als physikalische Größen *sui generis* vor und geben in solcher Weise diesen Gleichungen in gewissem Maße den Charakter einer Geheimschrift. Der Schlüssel zu der Schrift muß, wie man voraussetzen darf, in der Kenntnis der metrischen Natur der Vektoren Φ und Q liegen.

Wir nehmen darum *erstens* den Lorentzschen Ansatz für die *Stromdichte* im Raumzeitfelde an:

$$q^i = \sigma v^i, \quad Q = \sigma V, \tag{IV}$$

wo σ die *Skalardichte* im Punkte (X) des Raumzeitfeldes und

$$v^i = \frac{dx^i}{d\tau}, \quad \left(d\tau = \sqrt{g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta}\right)$$

die Komponenten des *Geschwindigkeitsvektors* V in diesem Punkte sind. Wegen der Gleichungen (2) müssen wir, ersichtlich, auch

$$\sigma = \varrho + \pi \tag{3}$$

setzen, wo ϱ und π durch die Gleichungen $\rho^i = \varrho\, v^i$, $\pi^i = \pi v^i$ definiert sind und die auf die Summandenfelder, das elektromagnetische und das Materiefeld bezogenen Skalardichten in demselben Punkte (X) des Raumzeitfeldes sind. Definieren wir noch σ^* durch die Gleichung

$$\sigma^* = -\varrho + \pi, \tag{3'}$$

so sieht man leicht, daß $q^{*i} = \sigma^* v^i$ ist. Die Gleichungen (3) und (3') drücken die in der Physik festgestellte Tatsache aus, daß die gleichen Mengen der positiven und negativen Elektrizität an die ungleichen Mengen der Materie gebunden sind. Die Dichten σ, σ^* können als die *allgemeinen Dichten zweierlei Arten der Materie* bezeichnet sein; die Dichten $\varrho = \frac{1}{2}(\sigma - \sigma^*)$, $\pi = \frac{1}{2}(\sigma + \sigma^*)$ als die *Dichten des antisymmetrischen Teiles der Materie oder der Elektrizität* bzw. *des symmetrischen Teiles der Materie oder der eigentlichen Materie.*

Bilden wir den Ausdruck für die Komponenten

$$\mathfrak{f}_i = q^\alpha n_{i\alpha} = \sigma v^\alpha \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial x^\alpha} - \Gamma^\beta_{i\alpha}\varphi_\beta\right) = \sigma\left(\frac{d\varphi_i}{d\tau} - \Gamma^\beta_{i\alpha}\varphi_\beta v^\alpha\right)$$

der *Lorentzschen Kraftdichte* $\mathfrak{F} = \sigma \frac{d\Phi}{d\tau}$ im Raumzeitfelde und machen wir *zweitens* den Ansatz

$$\varphi_i = \lambda_{i\alpha} v^\alpha, \quad \Phi = \Lambda V, \tag{V}$$

wo λ_{ia} die Komponenten eines Tensors zweiten Grades Λ sind, und setzen

$$\mu_{ik} = \sigma\lambda_{ik}, \qquad \mathcal{M} = \sigma\Lambda,$$
$$i_i = \mu_{ia}v^a = \sigma\varphi_i, \quad \mathcal{J} = \mathcal{M}V = \sigma\Phi,$$

indem wir die Tensordichte $\mathcal{M}$ mit der *Massendichte der Materie*, die Vektordichte $\mathcal{J}$ mit der *Impulsdichte* identifizieren wollen, so erhalten wir den Ausdruck für die Komponenten

$$\mathfrak{f}_i = \frac{d(\mu_{ia}v^a)}{d\tau} - \Gamma^\gamma_{ia}\mu_{\beta\gamma}v^a v^\beta - \varphi_i\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{di_i}{d\tau} - \Gamma^\gamma_{ia}i_\gamma v^a - \varphi_i\frac{d\sigma}{d\tau}$$

der *Newtonschen Kraftdichte* $\mathfrak{F} = \frac{d\mathcal{J}}{d\tau} - \Phi\frac{d\sigma}{d\tau}$ des Raumzeitfeldes, die auf den Punkt (X), mit der Materiedichte σ in ihm, angewandt ist. Das Glied $\Phi\frac{d\sigma}{d\tau}$ auf der rechten Seite der letzten Gleichung kann dabei als ein von der *Materieausstrahlung* bedingtes behandelt werden; findet keine Ausstrahlung statt, so ist im allgemeinen $\frac{d\sigma}{d\tau} = 0$, also die *Kontinuitätsgleichung* erfüllt. Übrigens ist die hier aufgestellte Gleichheit der Lorentzschen und der Newtonschen Kraft eine Identitätsgleichung. Die *Gleichungen* (I), (II), (III), (IV), (V) *beschreiben völlig den Zustand des physikalischen Systems*, der durch das Gebiet X des Raumzeitfeldes* gegeben ist. Insbesondere *enthalten diese Gleichungen in sich auch die genaue Mechanik des Systems.* — Im Falle

$$\lambda_{ik} = \lambda g_{ik}, \quad \Lambda = \lambda G, \ (\lambda = \text{const})$$

des *ausgearteten* Tensors Λ gilt:

$$\varphi_i = \lambda v_i \qquad \Phi = \lambda V,$$
$$\mu = \lambda\sigma,$$
$$i_i = \mu v_i, \qquad \mathcal{J} = \mu V,$$
$$\mathfrak{f}_i = \mu\left(\frac{dv_i}{d\tau} - \Gamma^\beta_{ia}v_\beta v^\alpha\right), \quad \mathfrak{F} = \mu\frac{dV}{d\tau}.$$

Anhang. Es seien

δx_i die Komponenten einer infinitesimalen Verschiebung δX des Raumzeitfeldes, die den Punkt (X) in den Punkt $(X + \delta X)$ überführt. δX ist ein Vektor;

Δx_i die Komponenten einer finiten kontinuierlichen Verschiebung ΔX des Raumzeitfeldes, die den Punkt (X) in den Punkt $(X + \Delta X)$ über-

* Mit der Verteilung der Größen σ und Λ in ihm.

führt und aus den infinitesimalen Verschiebungen δX längs einer den Punkt (X) mit dem Punkt $(X+\Delta X)$ verbindenden Kurve sich zusammensetzt. ΔX ist kein Vektor;

$\delta' x_i$ die Komponenten der längs dieser Kurve parallel sich selbst in die Lage verschobenen δX, in der ihre Anfangspunkte in einem und demselben Punkte, z. B. im Anfangspunkt (X) der Kurve sich vereinigen;

$\Delta' x_i = \int' \delta x_i = \int\limits_{(X)}^{(X+\Delta X)} \delta' x_i$ die Komponenten des der Verschiebung ΔX eindeutig zugeordneten *Verschiebungsvektors* $\Delta' X = \int' \delta X = \int\limits_{(X)}^{(X+\Delta X)} \delta' X$. Wegen Nichtintegrierbarkeit der Vektorübertragung ist dieser Vektor $\Delta' X$ vom Integrationsweg, d. i. von der Verschiebungskurve abhängig.

Wir machen den Ansatz:

$$\lambda_{ik} = \frac{\partial \Delta' x_i}{\partial x^k} - \Gamma^\beta_{ik} \Delta' x_\beta; \qquad \Lambda = \operatorname{grad} \Delta' X,$$

d. i. Λ ist der *Verschiebungstensor*. Mit diesem Ansatz ist

$$\varphi_i = \left(\frac{\partial \Delta' x_i}{\partial x^\alpha} - \Gamma^\beta_{i\alpha} \Delta' x_\beta\right) v^\alpha = \frac{d \Delta' x_i}{d\tau} - \Gamma^\beta_{i\alpha} \Delta' x_\beta v^\alpha, \qquad \Phi = \frac{d \Delta' X}{d\tau},$$

also ist der Zustandsvektor Φ der *Geschwindigkeitsvektor der Verschiebung* ΔX,

$$\mu_{ik} = \sigma\left(\frac{\partial \Delta' x_i}{\partial x^k} - \Gamma^\beta_{ik} \Delta' x_\beta\right), \qquad M = \sigma \operatorname{grad} \Delta' X,$$

$$i_i = \sigma\left(\frac{d \Delta' x_i}{d\tau} - \Gamma^\beta_{i\alpha} \Delta' x_\beta v^\alpha\right), \qquad J = \sigma \frac{d \Delta' X}{d\tau},$$

$$f_i = \sigma\left(\lambda_{i\alpha} \frac{dv^\alpha}{d\tau} + (\lambda_{i\alpha,\beta} + \lambda_{i\gamma} \Gamma^\gamma_{\alpha\beta}) v^\alpha v^\beta\right),$$

$$\left(\lambda_{ik,l} = \frac{\partial \lambda_{ik}}{\partial x^l} - \Gamma^\alpha_{il} \lambda_{\alpha k} - \Gamma^\alpha_{kl} \lambda_{i\alpha}\right), \qquad \mathfrak{F} = \sigma \frac{d^2 \Delta' X}{d\tau^2}.$$

Träfe diese hier kurz gestreifte Hypothese zu, so könnte man sagen: die materielle Welt ist eine Verschiebung des vierdimensionalen, extensiv zusammenhängenden Mediums, des Raumzeitfeldes oder, nach anderer Vorstellung, des Äthers.

Die optischen Erscheinungen vom Standpunkt der extremen Lichtquantentheorie.

Von **Emil Klein** in Frankfurt a. M.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1930.)

Es soll gezeigt werden, daß sich die optischen Erscheinungen, wie Interferenz, Brechung, Dispersion und Beugung nach der extremen Lichtquantentheorie deuten lassen, wenn man statt der Lichtquanten von der Energie $\varepsilon = \nu \cdot h$ Lichtquantenzüge aus Elementarquanten bestehend von der Frequenz ν einführt.

Im Jahre 1905 führte Einstein* die Quantentheorie auch in die Optik ein. Danach sollen die materiellen Moleküle bei der Aussendung von Licht keine Energie in Form von kontinuierlichen Wellen emittieren, sondern in Form von diskreten Energiequanten verschiedener Energieladung, die jeweils ein ganzzahliges Vielfaches des Elementarquantums beträgt. Die Lichtquanten der verschiedenen Farben unterscheiden sich nur durch ihre verschiedene Energiestärke, und zwar soll $\varepsilon = h \cdot \nu$ sein, wobei ν zahlenmäßig mit der Frequenzzahl ν, die die Lichter nach der Wellentheorie besitzen, übereinstimmt. Doch wird den Lichtquanten, die sich geradlinig fortpflanzen, keinerlei Phaseneigenschaft zugeschrieben. Das ν bedeutet nur, daß diese Lichtquanten in optischen Apparaten dieselben Wirkungen hervorrufen, wie Licht der Frequenz ν nach der Wellentheorie. Zunächst ist also dieses Zusammentreffen durchaus unangemessen und rätselhaft**. Den Lichtquanten wird durch ihre geradlinige Bewegung ein Stoßimpuls erteilt von der Größe ε/c, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Diese Theorie führt zu einer zufriedenstellenden Erklärung aller optischen Erscheinungen, die mechanischen Wirkungen der Lichtquanten entsprechen, wie Reflexion, Lumineszenz, lichtelektrischer Effekt und Comptoneffekt. Dagegen versagt sie bei den Phänomenen, die bisher nur auf Grund wellentheoretischer Betrachtungen gedeutet wurden, wie Interferenz, Beugung, Brechung und Dispersion. Es sind vielfach Versuche gemacht worden, auch diese Erscheinungen quantentheoretisch zu deuten, doch wurden in allen Versuchen den Lichtquanten willkürliche und erzwungene Eigenschaften zugelegt, derart, daß die ganze Sache nicht mehr bedeutete als eine Umformung der wellentheoretisch gefundenen Gleichungen

* A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 32, 1905.

** A. Landé, Die neue Entwicklung der Quantentheorie, Dresden und Leipzig 1926, S. 2. J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik, Berlin 1929, S. 14.

in eine Form, in der der Begriff der Welle ausgeschaltet ist, die Quanten selbst aber wellenmäßige Eigenschaften haben. Selbst die Theorie Wentzels*, die nach Meinung Herzfelds** die scheinbar einzig mögliche ist bei Verzicht auf das Korrespondenzprinzip oder virtueller Wellenstrahlungen, ist im Grunde genommen nur eine Übersetzung des Korrespondenzprinzips in eine andere Form. Nach ihm sollen die Lichtquanten — ihm zu Gefallen — nie dorthin sich emittieren lassen, wo nach der klassischen Theorie Interferenz erwartet werden müßte. Aber abgesehen davon, daß sie reichlich willkürlich ist, scheint sie mir durch den Einwand Landés***, daß sie den experimentellen Tatsachen widersprechen muß, erledigt zu sein. So führte die Entwicklung dazu, daß den Lichtquanten auch Welleneigenschaften zugelegt wurden, so in Form der „virtuellen", d. h. prinzipiell nicht beobachtbaren, sondern ad hoc postulierten Wellenstrahlung von Bohr-Kramers-Slater****, die mit der ursprünglichen Quantenstrahlung kohärent sein und so zur Interferenz führen soll.

Im folgenden sei nun der Versuch gestattet, vermittelst einer Modifizierung der Einsteinschen Hypothese, doch ohne Verzicht auf die extreme, konsequente Nadelstrahlung, die optischen Erscheinungen zu erklären. Den Lichtquanten soll nur Stoßenergie zugeschrieben werden, und im übrigen einige einfache Annahmen über die Wechselwirkung zwischen Lichtquanten und Materie gemacht werden.

Die lichtemittierenden Moleküle seien Oszillatoren, die bei jeder Oszillation ein Elementarquantum abstoßen und ihm eine Geschwindigkeit c = Lichtgeschwindigkeit erteilen. Vollzieht ein Molekül in der Sekunde ν Oszillationen, so wird es in der gleichen Zeit ν Elementarquanten abstoßen, die in gleichen Zwischenräumen als Lichtzug in gleicher Richtung geradlinig sich fortbewegen. Licht verschiedener Farbe unterscheidet sich durch die Zahl der in der Zeiteinheit emittierten Quanten. Die in der Sekunde insgesamt emittierte Energie ist also gleich der von Einstein gefundenen:

$$\varepsilon = h \cdot \nu.$$

Doch tritt bei unserer Annahme die Größe ν nicht willkürlich oder zufällig auf. Auch der Begriff der Wellenlänge aus der klassischen Theorie

---

* Gregor Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924.
** Handb. d. Phys., Bd. XX, S. 563. Berlin 1926.
*** A. Landé, ZS. f. Phys. **35**, 322, 1925, Fußnote.
**** N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ebenda **24**, 69, 1924.

findet hier wieder seine Bedeutung als Abstand zwischen je zwei hintereinander fliegenden Quanten des gleichen Zuges:

$$\lambda = c/\nu.$$

Nun zur Wirkung, die die Quanten bei ihrem Auftreffen auf Materie ausüben. Wir wollen die Fälle der reinen Spiegelung und die des vollständigen Durchgangs der Quanten betrachten und über den Mechanismus der Absorption gar keine Annahmen machen. Auch was im Molekül selbst vorgeht zwischen dem Augenblick der Aufnahme und der Zurückgabe des Quants, soll uns hier nicht interessieren. Wir wollen nur sagen, daß durch ein auftreffendes Quant das Molekül eine Oszillation ausführt, durch die es selbst ein Quant emittiert. Nun unterscheiden wir zwischen spiegelnden Molekülen, das seien solche, die das Quant nach der Richtung abgeben, aus der sie es erhalten haben, und durchsichtigen Molekülen, das seien solche, die das Quant in gleicher Richtung weitergeben. Als einfachsten Mechanismus könnten wir also annehmen, daß ein spiegelndes Molekül eine vollständige Oszillation, also einen Hin- und Hergang, ausführt und dann das Quant in unmeßbar kurzer Zeit abgibt, während ein durchsichtiges Molekül nur einen Hingang ausführt, darauf das Quant emittiert und dann erst — durch irgendwelche, vielleicht elastische Kräfte — in seine Ruhelage zurückkehrt. So kommt es, daß bei der Spiegelung die Bewegungsrichtung des Quants umgekehrt wird, während sie bei den durchsichtigen Medien erhalten bleibt.

Diese Theorie ergibt zunächst die Reflexionsgesetze wie jede korpuskulare Theorie auf sehr einfache Weise. Auch der lichtelektrische Effekt ergibt sich, wie üblich, nur mit dem Unterschied, daß die Geschwindigkeit der ausgetretenen Elektronen nicht von der Energie der einzelnen Lichtquanten, sondern von der Gesamtenergie der in der Zeiteinheit auffallenden Elementarquanten abhängt; aber auch hier ergibt ein größeres ν eine größere Geschwindigkeit der Elektronen. Der Comptoneffekt erfährt nach unserer Theorie sogar eine kleine Verbesserung, indem die austretenden Quanten nicht schwächer sind als die eintretenden, die Quanten sich also im Molekül spalten müßten, sondern die Zahl der wiederemittierten Quanten wird geringer:

$$\nu_2 < \nu_1,$$

indem eine gewisse Anzahl absorbiert wird. Er entspricht also der Lumineszenz im sichtbaren Gebiet. Hier hat die Stokessche Regel

$$\nu_2 \leqq \nu_1,$$

die Einstein durch die Energieregel

$$\varepsilon_2 \leqq \varepsilon_1$$

ersetzte, wieder einen Sinn.

Im folgenden wollen wir nun die optischen Phänomene, deren Behandlung von der bis jetzt üblichen abweicht, entwickeln.

Das Dopplersche Prinzip machte der Lichtquantentheorie seit der Schrödingerschen Ableitung*, bei der Bterachtungen über die Energieumsetzung angestellt werden, keine Schwierigkeiten mehr. Wir haben es doch aufgenommen, da es nach unserer Theorie eine ganz andere Behandlung erfordert. Wir betrachten als Beispiel den Fall des ruhenden Beobachters und der auf ihn zu bewegten Lichtquelle, die die Geschwindigkeit a habe und Licht von der Frequenz ν_1 aussende. Die Zeit zwischen der Emission zweier Lichtquanten beträgt dann $1/\nu_1$ sec. In dieser Zeit hat die Lichtquelle den Weg a/ν_1 zurückgelegt. Also beträgt der Abstand zwischen je zwei Quanten eines Zuges nicht mehr $\lambda_1 = c/\nu_1$, sondern $\lambda_2 = c/\nu_1 - a/\nu_1 = (c-a)/\nu_1$. Da $\lambda_2 = c/\nu_2$, so ist

$$\nu_2 = c \cdot \nu_1/(c-a)$$

die bekannte Dopplersche Regel. Ebenso ergeben sich die übrigen Fälle, wie bewegter Beobachter und ruhende Lichtquelle, beide bewegt usw.

Die Interferenz. Wie Versuche Schrödingers** und von Gerlach und Landé*** ergeben, ist die Kohärenz nicht auf enge Strahlwinkel beschränkt, wie die ursprüngliche Quantentheorie es forderte, daß genau genommen nur ein einzelnes Quant kohärent sei, sondern auch Strahlbündel mit großem Öffnungswinkel zeigen sich noch kohärent. Wir wollen in unserer Theorie prinzipiell alle Lichtquanten gleicher Schwingungszahl als kohärent annehmen. Eine Grenze der Kohärenz wird sich nur durch die Feinheit und Genauigkeit der Versuchsanordnung ergeben. Schicken wir jetzt einen Quantenzug von der Frequenz ν, also der „Wellenlänge" $\lambda = c/\nu$ an einen Spiegel und dahinter im Abstand $\lambda/2$ einen anderen Lichtzug, so wird sich folgendes ergeben: Ein Quant des ersten Zuges treffe auf ein Molekül auf und veranlasse dieses zu einer Oszillation. Im Augenblick, als das Molekül eine halbe Oszillation ausgeführt hat, sich also gerade zum Herweg anschickt, wird es von einem Quant des zweiten Zuges getroffen, die Oszillation beginnt von neuem und das Molekül kommt zu keiner Emission von Lichtquanten, wir sehen Dunkelheit. Bedingung

* Erwin Schrödinger, Phys. ZS. **23**, 301, 1922.
** Erwin Schrödinger, Ann. d. Phys. **61**, 69, 1920.
*** W. Gerlach und A. Landé, ZS. f. Phys. **36**, 169, 1926.

ist natürlich, daß die beiden Züge wirklich dasselbe Molekül treffen und in gleichem Schritt marschieren, d. h. in der klassischen Sprache, daß sie kohärent sind. Auch die Interferenzen, die auf der Reflexion eines einzelnen Lichtzuges beruhen, also die Farben dünner Blättchen und die stehenden Lichtwellen beruhen darauf, daß durch einen Abstand

$$l = \frac{2n+1}{2} \cdot \lambda$$

der zurückkommende Lichtzug regelmäßig die Oszillationen, die die Moleküle durch Einwirkung des hingehenden Quantenzuges ausführen, vernichten. Wir haben in dieser Theorie der Interferenz den Anschluß an die klassische Theorie insofern wieder gefunden, als die Interferenz kausal aus der Kenntnis der Quasiwellenlänge λ vorhergesagt werden kann; aber auch insofern, als die Interferenz auf einer gegenseitigen Vernichtung, wenn auch nicht der Quanten selbst, so doch ihrer Wirkung als Lichteffekt, beruht. Andererseits stimmen wir insofern mit Wentzel überein, daß das Vorkommen von Interferenzen vom Vorhandensein von Materie abhängig ist und im Vakuum nicht nur nicht beobachtbar, sondern prinzipiell nicht möglich ist*, denn da wir die Quanten als annähernd punktförmig annehmen, können sie nicht aneinanderstoßen und so ihre Bewegung gegenseitig aufheben.

Für die Darstellung der Brechung und Beugung schaltet der Begriff der Interferenz vollständig aus. Bei der Brechung gehen wir von folgenden Betrachtungen aus: Beobachtbar ist, daß beim Übergang von Lichtquanten aus dem Vakuum in durchsichtige Materie die Strahlen aus ihrer Richtung einmal, und zwar unstetig, plötzlich abgebrochen werden, von nun an aber im neuen Medium sich wieder geradlinig fortbewegen. Wir haben also Grund, anzunehmen, daß die Brechung in der Oberflächenschicht des neuen Mediums vor sich geht, insofern, als die Oberflächenmoleküle bei schiefem Auffall der Quanten dieselben nicht, wie wir es bei unserer Annahme über die durchsichtigen Moleküle verlangt haben, in gleicher Richtung reemittieren, aus der sie sie erhalten haben. Da wir die Reemission der Quanten von einer Oszillation der Moleküle abhängig gemacht haben, bedeutet das also, daß die Moleküle in solchem Falle nicht in der Richtung des Stoßimpulses der auffallenden Quanten oszillieren. Zur Erklärung dieser Erscheinung wollen wir die Oberflächenmoleküle irgendeiner Substanz betrachten und sie mit den im Innern der Substanz gelegenen vergleichen. Wir wissen, daß zwischen den Molekülen einer

* Enzyclopädie d. math. Wissenschaften, Bd. V_{III}, S. 1116.

Substanz Anziehungskräfte wirken; über die Art derselben soll an dieser Stelle gar keine Annahme gemacht werden, da es unnötig erscheint*. Bei den im Innern gelegenen Molekülen werden sich diese Kräfte gerade das Gleichgewicht halten. Das Oberflächenmolekül erfährt aber eine einseitige Anziehung nach dem Innern zu. In Fig. 1 sei A ein derartiges Molekül und a die nach dem Innern der Substanz wirkende Beschleunigung. Auf dieses Molekül treffe ein Lichtquant mit der Energie $h/c = \varepsilon$ unter dem Winkel α auf. Es sei AB der Weg, den das Molekül bei ungestörter Oszillation durchlaufen würde, so erhalten wir durch geometrische Addition AC als den zurückgelegten Weg. Also eine Brechung unter dem Winkel β zum Einfallslot. Quantitativ ergibt sich sogar das Snelliussche Gesetz bis zu einer gewissen Genauigkeit. Wir haben

Fig. 1.

$$\sin\alpha : \sin\beta = AB : AC = \varepsilon : AC;$$

da aber

$$AC = \sqrt{\varepsilon^2 + a^2 + 2\,\varepsilon \cdot a \cdot \cos\alpha},$$

so erhalten wir

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + a^2 + 2\,\varepsilon \cdot a \cdot \cos\alpha}}{\varepsilon}.$$

Der letzte unter der Wurzel stehende Summand ist klein gegenüber den anderen, mithin der Wurzelausdruck annähernd unabhängig von dem Einfallswinkel α, also

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \sim \text{const.}$$

Tatsächlich hat das Snelliussche Gesetz auch nur angenäherte Gültigkeit und ist der Brechungskoeffizient für verschiedene Einfallswinkel verschieden**.

Aus dieser Lösung der Brechung ergibt sich aber, daß alle Lichtquanten, auch die verschiedener Farbe, da sie doch untereinander gleich sind, auch gleich stark gebrochen werden. Doch werde ich gleich zeigen, daß auch die Dispersion, d. h. die verschieden starke Brechung von Quanten verschiedener Frequenz, und zwar die stärkere Brechung nach der stärkeren

* Die Frage der Molekularkräfte ist noch nicht über die ersten phänomenologischen Ansätze hinaus. Näheres hierüber findet man bei Max Born, Der Aufbau der Materie, Berlin 1920; Max Born, Probleme der Atomdynamik, Berlin 1926, besonders im zweiten Teil, sowie im Artikel von E. Grüneisen, Handb. d. Phys., Bd. X.

** Handb. d. Phys., Bd. XX, S. 208.

Frequenz, mittels der gleichen Annahmen befriedigend erklärt werden kann, denn unsere Ableitung gilt zunächst nur für einzeln auftretende Quanten. Das Verhältnis wird aber anders, sobald sie in Zügen bestimmter Frequenz vorkommen. Es sei für eine Materie der Brechungskoeffizient $= n$, und die Zeit, die das Molekül braucht, um von dem Augenblick des Lichtstoßes wieder in seine Ruhelage zu kommen, $t = 1/\nu_1$ sec. Dann werden die Quanten von der Frequenz ν_1 dieses Molekül immer in der Ruhelage treffen. Habe ich aber Licht von einer größeren Frequenz ν_2, so wird das zweite Quant das Molekül, das zuerst in A war, auf dem Wege dorthin, es sei in B, treffen. Dieser Punkt befindet sich aber auch in bezug auf die seitlich wirkenden Kräfte nicht im Gleichgewicht, sondern es wirkt eine Beschleunigung nach der in der Fig. 2 linken Seite, die das Molekül

Fig. 2.

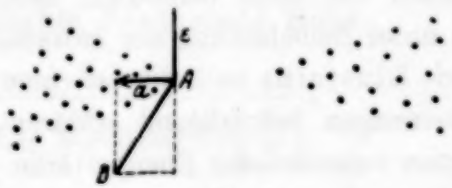


Fig. 3.

in seine Ruhelage ziehen würde. Sie sei gleich b. Beim Stoß des zweiten Quants addieren sich nun die drei Kräfte a, b und ε zu einer neuen, so daß die Neigung dieser zum Lot β_1 kleiner ist als β. Es ergibt sich also

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta_1} > \frac{\sin\alpha}{\sin\beta},$$

das heißt

$$n_{\nu_2} > n_{\nu_1}, \quad \text{wenn} \quad \nu_2 > \nu_1,$$

das ist die normale Dispersion*.

Auch für die Beugung kommen wir unter Zugrundelegung derselben Annahmen zu einer Theorie, die aber, wie vorweggenommen werden soll, nicht befriedigend ist, da auch bei ihr die Beugungskoeffizienten als Materialkonstanten auftreten werden. Solche sind aber bisher noch nicht beobachtet worden, und nach der klassischen Theorie, nach der die Beugung auf Interferenz beruht, dürfen sie auch gar nicht beobachtbar sein. Wir betrachten den Fall der Beugung am schmalen Spalt, dessen Ränder undurchsichtig

* Auch hier zeigt sich unsere Lichtquantenhypothese der Einsteinschen Darstellung überlegen, da nach ihr bei $\nu_2 > \nu_1$ $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ wäre, woraus sich bei Addition $n_{\nu_1} > n_{\nu_2}$ ergeben würde.

sind, und finden, daß entgegen unserer Erwartung auch außerhalb des erhellten Spaltes Lichtquanten auf unseren Schirm fallen. Nun sind aber dünne Schichten auch undurchsichtiger Medien bis zu einem gewissen Grade durchsichtig. So wird es kommen, daß manche von den die Spaltränder treffenden Quanten durchgelassen werden und aus ihrer Richtung abgebrochen werden. Es sei in Fig. 3 das Molekülgitter eines scharfen Spaltes dargestellt. Das begrenzende Molekül A weist eine Überschußanziehung in Richtung des Pfeils a auf. Trifft nun ein Quant senkrecht zum Spalt auf A, so wird es beim Durchgang in Richtung AB abgebrochen. Es ergibt sich also qualitativ die Erscheinung der Beugung. Mit der schwächer werdenden Durchlässigkeit in dickeren Schichten erklärt sich auch das Schwächerwerden der Streifen in wachsender Entfernung vom Spalt.

Wenn man von der Erklärung der Beugungserscheinungen absieht, die auch uns nicht befriedigt, haben wir in vorstehendem gezeigt, wie man unter Beibehaltung der extremen, quasikorpuskularen Lichtquantentheorie Einsteins auch die auf einen Wellencharakter hindeutenden Lichterscheinungen befriedigend erklären kann, wenn man statt der Lichtquanten verschiedener Energiestärke Quantenzüge verschiedener Frequenz einführt. Es muß sich noch zeigen, inwieweit sich diese Hypothese in die sonstigen Strahlungserscheinungen wird einführen lassen können.

Die Atmosphäre und der Samazustand.

Von **Richard v. Dallwitz-Wegner** in Heidelberg.

(Eingegangen am 13. Juli 1930.)

Die barometrische Höhenformel. Unstimmigkeiten in der Temperaturabstufung der Atmosphäre. Das adiabatische Temperatur-Höhengefälle H_s. Eine einfache barometrische Höhenformel. Das Samagefälle. Wärmequellen in der Atmosphäre. E. A. Holms Motoren, die durch den Wärmestrom zur Erde betrieben werden.

Die Abnahme des Atmosphärendrucks nach oben infolge der nach oben geringer werdenden Luftlast je Flächeneinheit ergibt sich bekanntlich aus den entsprechend diesen Verhältnissen aufgebauten barometrischen Höhenformeln, von denen die vereinfachte Jordansche lautet:

$$\log \frac{1{,}033}{P_h} = \frac{h}{18\,400\left(1 + 0{,}003\,665\,\frac{t_0 + t_h}{2}\right)}, \tag{1}$$

wenn 1,033 Atm. der Luftdruck an der Erdoberfläche, P_h-Atm. der in der Höhe h m, $18400 = \frac{10\,332{,}6 \cdot 2{,}302\,58}{1{,}293}$ die „barometrische Konstante" (10332,6 kg/m² der Atmosphärendruck an der Erdoberfläche je Quadratmeter, 2,302 58 = Umwandlungszahl der natürlichen Logarithmen in die Briggschen, 1,293 kg/m³ das Gewicht eines Kubikmeters trockener Luft), 0,003 665 = Wärmeausdehnungszahl der Luft je Grad Temperaturänderung, t_0 die Temperatur unten, t_h die oben in der Höhe h m ist. Die Jordansche Formel berücksichtigt nicht die Abnahme der Schwere nach oben, sie gilt aber für viele Kilometer Höhe.

Erfahrungsgemäß nimmt die Temperatur der Luft nach oben bei „normalem" Atmosphärenzustand gleichmäßig ab, nach Versuchen von Gay-Lussac mit je 173 m Höhenanstieg um 1°. Die Atmosphäre ist nun in dauernder Bewegung gewöhnlich, bestimmte Luftteilchen (die man sich in der Folge in einer gewichtslosen Ballonhülle eingeschlossen denken kann) schweben bald in dieser, bald in jener Höhe h m, sie erfahren dabei Ausdehnungen und Verdichtungen, die adiabatischer Natur sind. Man sollte nun erwarten, daß die Luftteilchen infolge ihrer adiabatischen Zustandsänderungen jeweilig die Temperatur t_h annehmen, die in der Atmosphäre in der Höhe h herrscht, also nach Gay-Lussac die Temperatur

$t_h = t_0 - (h : 173)$, daß also diese Temperatur die ist, die aus den adiabatischen Zustandsänderungen der Luftteilchen sich ergibt. Es sollte also die Beziehung gelten:

$$\left(\frac{1{,}033}{P_h}\right)^{0{,}286} = \frac{273 + t_0}{273 + t_h} = \frac{T_0}{T_h}, \tag{2}$$

wenn $0{,}286 = (\varkappa - 1)/\varkappa$ mit $\varkappa = 1{,}40$ ist. Es wäre dann nach (1):

$$0{,}286 \log \frac{1{,}033}{P_h} = \log \frac{T_0}{T_h} = \frac{0{,}286\, h}{18\,400 \left(1 + 0{,}003\,665 \frac{t_0 + t_h}{2}\right)}. \tag{3}$$

Setzt man nun in (3) für T_0/T_h beispielsweise die Werte ein: 274/273 und 283/273 und 400/300, und verwendet man die entsprechenden Werte für t_0 und t_h, so erhält man als dazugehörige Höhen h m die Zahlen 102,3 m, 1024 und 10306 m. Dividiert man diese Höhenzahlen durch das entsprechende adiabatische Temperaturgefälle von 1, 10 und 100°, so erhält man als Temperatur-Höhengefälle für je einen Grad adiabatischer Temperaturänderung:

$$H_s = 102{,}3 \quad \text{bzw.} \quad 102{,}4 \quad \text{bzw.} \quad 103{,}1, \quad \text{rund } 103 \text{ m}. \tag{4}$$

Aus (3) läßt sich übrigens eine einfache Höhenformel angeben. Es ist ja nach (3):

$$P_h = 1{,}033 \left(\frac{T_h}{T_0}\right)^{3{,}5} \text{Atm}.$$

Setzt man nun $T_0 = 288$, $T_h = T_0 - h/103$, so wird

$$P_h = 1{,}033 \left(1 - \frac{h}{29\,700}\right)^{3{,}5} \simeq 1{,}033 - \frac{1{,}219}{10^4} h + \frac{0{,}514}{10^8} h^2 \text{ Atm}.$$

angenähert (für schnelle Orientierungen).

Das adiabatische Temperaturgefälle ist also ein anderes als das vorkommende. Man kann das adiabatische Temperatur-Höhengefälle auch noch auf einfachere Weise finden. Wenn eine Luftmenge von unten nach oben in die Höhe H_s m gestiegen ist und dadurch je Kilogramm um H_s kg/m an potentieller Energie gewonnen hat, so hat ihre Temperatur um 1° abgenommen, ihre innere Energie also $c_p \cdot 427$ kgm/kg. Da von außen, außerhalb des „Systems Atmosphäre" Arbeit auf die Beförderung der Luftmenge nicht aufgewendet wurde und auch andererseits eine entsprechende andere Luftmenge von der Höhe H_s m gleichzeitig nach unten befördert wurde, so muß sein:

$$H_s = c_p \; 427 \text{ kg/m bzw. m}. \tag{5}$$

Für Luft mit $c_p = 0{,}2409$ kcal/kg wird aus (5):

$$H_s = 0{,}2409\ 427 = 103\ \text{m} \tag{5a}$$

oder genau so groß wie nach (4). In der großen Höhe H wird das adiabatische Temperaturgefälle (R m = Erdhalbmesser):

$$H_s = 0{,}2409\ 427\left(\frac{R+H}{R}\right)^2 = 103\left(\frac{R+H}{R}\right)^2 \text{m}. \tag{5b}$$

Besteht die Atmosphäre in großen Höhen nicht mehr aus Luft, sondern etwa aus Wasserstoff, so ist in (5) für c_p der Wasserstoffwert einzusetzen. Auch aus (4) ergibt sich dann der neue Wert mit Hilfe von (3).

Eine adiabatische Temperaturabnahme nach oben nach (4) und (5) entspricht dem „Samazustand" der Atmosphäre, den ich früher* auf andere, gaskinetische Weise abgeleitet habe. [Die nach oben schwingenden Luftmolekeln verlieren infolge ihrer Bewegung entgegengesetzt der Wirkung der Schwerkraft an Bewegungsgeschwindigkeit und damit an Temperatur; wie eine Kugel, die nach oben abgeschossen wird, beim Steigen an Bewegungsgeschwindigkeit verliert; und die nach unten schwingenden Molekeln gewinnen deshalb auf ihrem Wege nach unten an Bewegungsgeschwindigkeit oder an Temperatur. Woraus ohne weiteres Gleichung (5) folgt.] Der Samazustand besteht in allen Stoffschichtungen. E. A. Holm in Göteborg hat darüber umfangreiche Versuche angestellt (vgl.: Über den sogenannten Samazustand; I, Vorherige Arbeiten; II, Versuche an Gasen; III, Versuche am Dampf der Diacetonoxylose**.

Im Samazustand ist der Energiegehalt der Luft: Innere Energie + Potentielle Energie, in jeder Höhe derselbe (Sama = derselbe), in welcher Höhe der Atmosphäre die Luft sich auch jeweilig befinden möge. Es besteht ein gleichmäßiges Temperaturgefälle nach oben, dessen Notwendigkeit in der gaskinetischen Anschauungsweise ohne weiteres plausibel ist. Dieses Temperaturgefälle nach oben kann aber nicht die Erdwärme nach oben leiten, denn es ist der Ausdruck eines thermokinetischen Gleichgewichtszustandes.

In der Atmosphäre besteht aber das Samagefälle nicht, sondern ein weit flacheres. Die Temperatur nimmt erst mit $h = 173$ m Höhenunterschied um 1^0 ab. Würde dies auch ein Samagefälle sein, so müßte die Luft eine ganz andere spezifische Wärme besitzen. Nach (3) müßte sein: $(\varkappa - 1)/\varkappa = 0{,}17$ an Stelle von 0,286, es müßte sein: $\varkappa = 1{,}205$.

---

* ZS. f. Phys. **15**, 280, 1923.

** Ark. f. Mat., Astron. och Fys. (A) **19**, Nr. 34; (A) **20**, Nr. 1; (A) **21**, Nr. 12.

Nach (5) wäre $c_p = 0{,}405$ und deshalb $c_v = 0{,}336$ kcal/kg. Das sind beinahe die spezifischen Wärmen von Wasserdampf (0,48 bzw. 0,37 kcal/kg, $\varkappa = 1{,}30$), der Wassergehalt der Luft ist aber doch im extremsten Falle nur sehr gering. Woher hat nun die Atmosphäre ihren hohen Wärmegehalt? Von der Erdoberfläche aus durch direkte senkrechte Wärmeleitung kann die Übertemperatur nicht entstehen, denn die Erdoberflächentemperatur ist ja thermokinetisch gleichwertig der niederen Samatemperatur in der Höhe. Aber durch Winde, die direkt oder indirekt aus wärmeren Gegenden kommen, kann eine Übertemperatur in höheren Breiten entstehen. Und durch Strahlung sowohl von der Sonne als von der Erde aus, denn *für die Strahlung* sind ja die niederen Samatemperaturen in der Höhe *nicht* thermisch *gleichwertig* den höheren Erdoberflächentemperaturen. Eine Hauptwärmequelle in der Atmosphäre besteht aber wohl in der Kondensation der von der Erdoberfläche herkommenden Wasserdämpfe, die ja für sich *ein anderes Samagefälle* haben [nach (5) wird für Wasserdampf mit $c_p = 0{,}48$ das Samatemperaturgefälle $H_s = 0{,}48 \cdot 427 = 205$ m] als die Luft, die sich also im Samagefälle der Luft in einer zu kalten Umgebung befinden und nun kondensieren, wodurch bei der hohen Verdampfungswärme des Wassers beträchtliche Wärmemengen in die Atmosphäre gelangen. Über trockenen Gegenden, den Wüsten, besteht bei Windstille aber wahrscheinlich ein Temperaturgefälle, das mehr dem Samagefälle gleicht.

Alle diese Überwärme der Atmosphäre fließt nun durch Wärmeleitung nach der Erdoberfläche zurück! *Die Erde hält ihre Wärme mit der Atmosphäre durch das Mittel des Samazustandes zusammen*, nichts davon geht durch Wärmeleitung nach außen in den Weltenraum, ausgenommen *die* Wärmestrahlung der Erde, die bis in den Weltenraum gelangt. Und dieser ständige Wärmestrom aus der Atmosphäre zur Erde fließt *entgegengesetzt* einem Temperaturgefälle, dem Samagefälle, zur Erde. Wärme kann also doch unter Umständen auf ein höheres Temperaturniveau „von selbst" gehen. Dieses höhere Temperaturniveau ist in diesem Falle allerdings ein thermokinetisches Samaniveau. E. A. Holm hat kleine Perpetuum mobile zweiter Art gebaut und beschrieben (vgl. den Literaturhinweis weiter oben), die durch den Wärmestrom entgegen dem Samagefälle betrieben werden.

Temperaturbestimmung in Entladungsröhren aus Intensitätsmessungen in Bandenspektren.

Von **W. Lochte-Holtgreven** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1930.)

Es werden quantitative Intensitätsmessungen der Rotationsstruktur von C_2- und CH-Banden ausgeführt und daraus Temperaturen errechnet. — Bei Entladungen in C_2H_2 sind die so bestimmten Temperaturen der Zerfallsprodukte ungewöhnlich hoch. Dabei sind die Temperaturen der C_2- und CH-Banden um mehrere 1000° verschieden. In allen Fällen gehorcht die Energieverteilung über die Rotationsniveaus dem Boltzmannsatz. Es ergibt sich, daß die gemessene „Rotationstemperatur" von der wahren Gastemperatur (der „Translationstemperatur") verschieden ist. Bei Entladungen in CH_4 zeigen die C_2-Banden die gleiche Temperatur wie in C_2H_2, was auf Bildung und Zerfall von Acetylen unter dem Einfluß der Entladung schließen läßt. Der Temperaturunterschied zwischen C_2- und CH-Banden ist hier noch größer.

§ 1. *Einleitung.* Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs* ergaben kürzlich das Resultat, daß die Banden der zweiten positiven Gruppe (N_2-Molekül) und die negativen Stickstoffbanden (N_2^+-Molekül), im selben Entladungsrohr gleichzeitig aufgenommen, nach der Energieverteilung in ihrer Rotationsstruktur dieselbe Temperatur zeigen. Da hierbei außerdem die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Rotationszustände genau dem Boltzmannschen Satze entsprach**, könnte man an ein thermisches Gleichgewicht der Moleküle untereinander denken, an eine „Molekültemperatur" im Gegensatz zur „Elektronentemperatur", die bekanntlich wesentlich höher ist.

Die in diesen und ähnlichen Fällen in Entladungsrohren gemessenen Molekültemperaturen liegen zwischen 400 und 900° abs. Man kann nun fragen:

1. ob auch höhere Molekültemperaturen im Entladungsrohr auftreten können,

2. ob verschiedene Moleküle in demselben Entladungsrohr immer dieselbe Temperatur hinsichtlich der Rotationsstruktur ihrer Banden zeigen,

3. ob die aus der Rotationsstruktur der Banden erschlossene Temperatur eine wirkliche Gastemperatur ist, d. h. ob auch die Translation der Moleküle der gefundenen Temperatur entspricht.

---

* W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **59**, 315, 1930.

** L. S. Ornstein und W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 320, 1928. (Die hier angegebenen Temperaturen sind zu hoch und später berichtigt.)

Bei Entladungen in Acetylen stießen wir kürzlich auf Banden*, deren Rotationsstruktur auf eine sehr hohe Temperatur schließen ließ. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diese Banden quantitativ zu untersuchen und die Verhältnisse im Entladungsrohr weiter aufzuklären.

§ 2. *Experimentelles.* Als Lichtquelle diente wieder eine kondensierte Entladung in Acetylen (ungefähr 8000 Volt Wechselstrom, 180 mA, 2 mm Funken, 16000 cm Kapazität). Um genügende Dispersion zu erhalten, wurden die Aufnahmen in der ersten Ordnung unseres 6,5 m-Konkavgitters gemacht.

Bekanntlich kommen hauptsächlich zwei Methoden für photographische Intensitätsmessungen in Betracht: Man macht die Aufnahme in gewöhnlicher Weise und kalibriert die Platten hinterher durch Anbringung von Schwärzungsmarken, oder man setzt ein Stufenfilter vor den gleichmäßig beleuchteten Spalt eines stigmatischen Spektrographen, so daß die Aufnahme selbst in jeder Linie die Schwärzungsmarken enthält. Die letzte Methode ist der ersten an Genauigkeit außerordentlich überlegen, da man mehrere Vergleichspunkte für jede der zu untersuchenden Linien erhält. Außerdem könnten durch Intermittenzeffekte der kondensierten Entladung bei der ersten Methode Fehler auftreten, die durch die zweite Methode vermieden werden. Daher wurde das Rowlandsche Gitter stigmatisch gemacht, so daß mit einem Stufenfilter vor dem Spalt gearbeitet werden konnte. Der Stigmatismus wurde nach einer von Prof. Zernike ausgearbeiteten Methode durch eine Zylinderlinse zwischen Spalt und Gitter erzielt. Dabei steht die Zylinderlinse so zwischen Spalt und Gitter, daß der Spalt innerhalb ihrer Brennlinie ist. Das virtuelle Bild des Spaltes kommt dadurch soweit vor dem wirklichen Spalt zu liegen, daß die Abbildung stigmatisch wird**. Gegenüber der von Runge und Mannkopff*** verwandten Methode besteht hier der Vorteil, daß Abbildungsfehler des Rowlandschen Gitters zum Teil durch Schrägstellung der Zylinderlinse korrigiert werden können, ganz abgesehen von dem Vorteil, daß die Optik vor dem Spalt, die eine gleichmäßige Beleuchtung desselben bezweckt,

* G. H. Dieke und W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **62**, 767, 1930. Hier auch Einzelheiten betreffs Entladungsrohr, Reinigung des Gases, Gitterspektrograph und Besonderheiten der Entladung.

** Die Aufstellung, die hier zum ersten Male praktisch benutzt wurde, gab ein gutes stigmatisches Bild über die erste Ordnung von $\lambda = 6000$ bis $\lambda = 2500$. Die Spektrallinien bleiben dabei vollkommen scharf. Eine ausführliche Abhandlung hierüber soll demnächst in der Zeitschrift für Physik erscheinen.

*** C. Runge und R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **45**, 13, 1927.

keine Komplikation durch die Zylinderlinse erfährt. Die Zylinderlinse gibt ein vergrößertes Bild des Spaltes auf der Platte. Bei der hier benutzten Linse war die Vergrößerung etwa dreimal, so daß ein ungefähr 13 mm hohes Spaltstück die 4 cm hohen Platten gerade ausfüllte.

Das benutzte Stufenfilter war 10 mm hoch und durch Platinkathodenzerstäubung hergestellt*. Die Absorption jeder Stufe wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit einer Thermosäule bestimmt und jedesmal die einem mittleren Wert der Wellenlänge der einzelnen Bande entsprechende Absorption des Filters für die Auswertung benutzt.

Auf die gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes wurde die größte Sorgfalt verwendet. Zunächst wurde ein Diaphragma so vor den Spalt gesetzt, daß seine Öffnung dem durch die Zylinderlinse entworfenen Bilde des Gitters entsprach. Alles Licht, welches das Diaphragma unter dem richtigen Öffnungswinkel passiert, fällt also genau auf die Gitteroberfläche. Der durch die Zylinderlinse vergrößerte Öffnungswinkel des Gitters wurde errechnet und der Spalt mittels zweier Linsen geeigneter Brennweite nach der von Dorgelo angegebenen Methode** so gleichmäßig wie möglich beleuchtet.

Die Belichtungszeiten betrugen bei Entladungen in C_2H_2 ungefähr 6 Stunden, in anderen Fällen bis zu 12 Stunden. Als Spaltbreite wurde 0,1 mm gewählt, um die Linien breit und damit ihre Schwärzungsmaxima gut ausgeprägt zu erhalten. Ilford special rapid Platten wurden benutzt und mit Rodinal unter Bromkalizusatz bei 20° C stets 7 Minuten entwickelt. Die Platten waren vom Format 6×40 cm² und erlaubten das gesamte interessierende Gebiet auf einer Platte zu erhalten. Mit dem selbstregistrierenden Photometer (nach Moll) wurden die Platten ausgemessen und in der üblichen Weise Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet. Nach Möglichkeit wurden die Platten so exponiert, daß das geradlinige Stück der Schwärzungskurve benutzt wurde.

Die gemessenen Banden erstrecken sich je über ein Gebiet von etwa 60 Å. Es wurde deshalb kontrolliert, ob in dem in Betracht kommenden Wellenlängenbereich die Empfindlichkeit der Platte variiert und wie groß der hierdurch entstehende Fehler wird. Hierzu wurden einige Platten mit dem kontinuierlichen Licht einer geeichten Wolframbandlampe bei Variation der Spaltbreite belichtet und die Schwärzung der Platten mit der bekannten Intensität der Lampe verglichen. Die Größe der Abweichung

* Geliefert von der Firma Carl Zeiss, Astrophysikalische Abteilung.
** H. B. Dorgelo, Phys. ZS. 26, 756, 1925.

ergab sich in allen in Betracht kommenden Gebieten als unter dem Meßfehler liegend.

Gemessen wurden C_2-Banden des Singulettsystems und die CH-Bande bei 3900 Å. Die Swanbanden (C_2-Banden des Triplettsystems), die gleichzeitig intensiv auftreten, sind augenscheinlich vom Aussehen der Swanbanden, wie man sie im Lichtbogen erhält*, nicht wesentlich verschieden. Wegen der komplizierenden Elektronenfeinstruktur wurde von einer quantitativen Intensitätsmessung der Swanbanden zunächst abgesehen.

§ 3. *Entladung in Acetylen. Resultate.* Die meisten Messungen wurden an der Kohlenstoffbande 3852 Å ausgeführt. Dies ist die $0 \to 0$-Bande des $^1\Pi \to {}^1\Pi$-Übergangs** und am intensivsten, auch wird sie am wenigsten durch andere Banden überdeckt.

Für einen $^1\Pi \to {}^1\Pi$-Übergang ist die theoretische Intensität*** (Übergangswahrscheinlichkeit × statistisches Gewicht):

Zweig	Übergang	Intensität
P	$J \to J+1$	$\frac{J(J+2)}{J+1}$
Q	$J \to J$	$\frac{2J+1}{J(J+1)}$
R	$J \to J-1$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$

Diese Intensität muß noch mit dem Boltzmannfaktor $e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\cdot\frac{1}{kT}J(J+1)}$ multipliziert werden, um die wahre Linienintensität zu erhalten. Hier ist J die Rotationsquantenzahl und I das Trägheitsmoment. Im Falle einer Boltzmannenergieverteilung müssen wir also, wenn wir z. B. für den R-Zweig $\log \frac{J \cdot \text{Intensität}}{(J-1)(J+1)}$ gegen $J(J+1)$ auftragen, eine gerade Linie erhalten. Fig 1 zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist.

Die Neigung der Kurve ergibt die Temperatur. Mit $B' = h/8\pi^2 I = 1{,}77\ \text{cm}^{-1}$ ergibt sich $T = 4700 \pm 200^0$ abs. Messungen an der Bande 4102 ($0 \to 1$-Bande des $^1\Pi \to {}^1\Pi$-Übergangs) ergaben ebenfalls

* Besonderheiten hierüber siehe bei R. C. Johnson, Phil. Trans. London **226**, 175, 1927.

** Eine ausführliche Analyse dieser Banden wurde gleichzeitig von H. Kopfermann und H. Schweitzer, ZS. f. Phys. **61**, 87, 1930 und G. H. Dieke und dem Verfasser (l. c.) gegeben. Leider war es mir damals aus äußeren Gründen unmöglich, bei der Korrektur auf die erstgenannte Arbeit hinzuweisen.

*** M. Hönl und F. London, ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925.

Boltzmannverteilung und innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Temperatur*.

Das Intensitätsmaximum für eine Temperatur von 4700° liegt bei $J = 30$, was mit den Meßresultaten übereinstimmt.

In der gleichen Entladung und auf den gleichen Platten wurde die CH-Bande bei 3900 Å gemessen. Sie entspricht einem $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang.

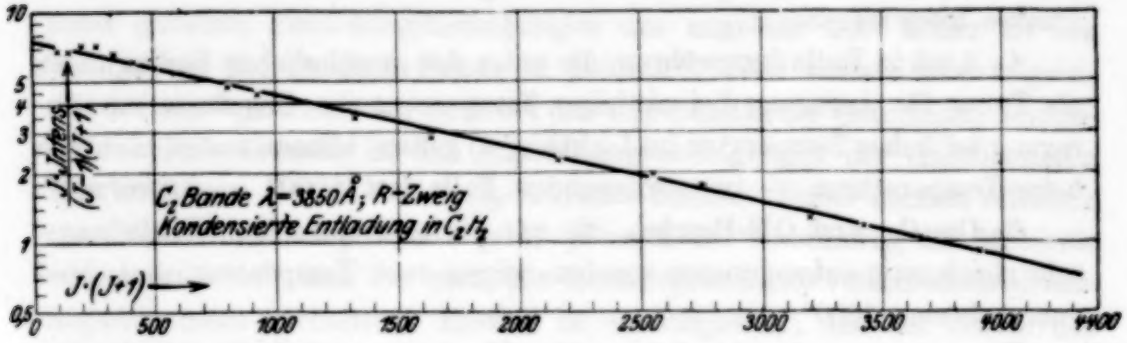


Fig. 1.

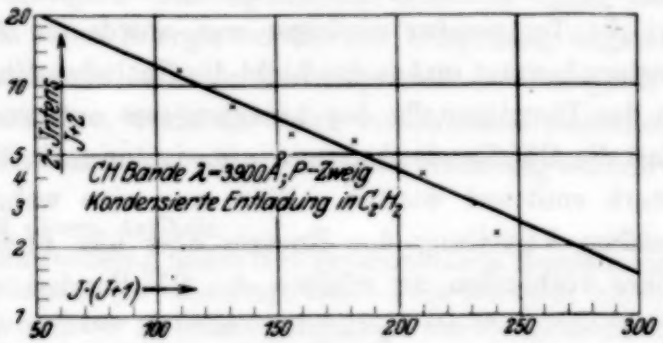


Fig. 2.

Die Dublettaufspaltung nimmt mit wachsendem J ab. Da mit weitem Spalt gearbeitet wurde, konnte für hohe Rotationsquantenzahlen die Aufspaltung vernachlässigt und die Intensitätsformeln für einen $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang angewandt werden. Es wurde hier nur der isoliert liegende P-Zweig von $J = 10$ an gemessen. Für kleinere J-Werte macht sich auch der dort überlagernde Q-Zweig störend bemerkbar. Da so nur wenige Bandenlinien zur Messung herangezogen werden konnten, sind die Resultate wesentlich ungenauer. Wieder ergibt sich eine Boltzmannverteilung (Fig. 2).

---

* Bei den untersuchten Banden zeigen sich in der Temperatur der P- und R-Zweige gewisse Unterschiede, die für die vorliegenden Betrachtungen jedoch von untergeordneter Bedeutung sind. Ich hoffe in kurzer Zeit mit Aufnahmen in höherer Ordnung hierauf zurückzukommen.

Die aus der Neigung der Geraden errechnete Temperatur ergibt mit $B' = 12{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ $T = 2000 \pm 300^0$ abs. Das Intensitätsmaximum liegt dann bei $J = 7$, was auch der Fall zu sein scheint*.

§ 4. *Diskussion.* Die genannten Resultate bestätigen also zunächst auch in diesem Falle die schon bekannte Tatsache, daß die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Rotationszustände dem Maxwell-Boltzmannschen Satze entspricht. Ferner sei besonders auf folgende Punkte hingewiesen:

1. Auch in Entladungsröhren, die unter den gewöhnlichen Bedingungen als Typus für Anregung bei niedriger Temperatur (im Gegensatz zur Anregung bei hoher Temperatur im Lichtbogen) gelten, können außerordentlich hohe Temperaturen — im vorliegenden Falle fast 5000^0 — auftreten**.

2. Die C_2- und CH-Banden, die mit ein und demselben Entladungsrohr gleichzeitig aufgenommen wurden, zeigen einen Temperaturunterschied von mehreren 1000^0.

Da es von vornherein nicht ausgeschlossen war, daß die CH-Banden hauptsächlich an den äußeren Enden der Entladungsbahn emittiert wurden und daß dort die Temperatur niedriger war, wurde ein Rohr mit sechs seitlichen Fenstern benutzt und so das Licht der Entladung in verschiedenem Abstand von der Eintrittsstelle des Acetylengases untersucht. Es ergab sich indes, daß die CH-Bande dort am intensivsten auftritt, wo auch die C_2-Banden stark emittiert werden. Wäre nun eine wahre Temperatur, d. h. gleichmäßige Verteilung der Energie über alle Freiheitsgrade von 4700^0 im Rohre vorhanden, so müßten die CH-Banden, die in der unmittelbaren Nachbarschaft der C_2-Banden emittiert werden, dieselbe Temperatur wie die C_2-Banden zeigen. Die gefundene Temperatur — 2000^0 — läßt also darauf schließen, daß die Translationstemperatur des Gases mindestens 3000^0 niedriger ist als die aus der Rotation des Kohlenstoffmoleküls errechnete.

Auch die Tatsache, daß das Entladungsrohr, im vorliegenden Falle aus Pyrexglas, auch ohne jede Kühlung bei stundenlangem Gebrauch nicht übermäßig heiß wird, deutet darauf hin, daß die gemessene Temperatur keine wahre Gastemperatur ist.

---

* Genaue Messungen bei kleinen Rotationen waren aus den genannten Gründen nicht möglich.

** Ein Vergleich mit der Arbeit von H. Kopfermann und H. Schweitzer (l. c.) läßt erkennen, daß die dort mit dem Lichtbogen erreichten Rotationstemperaturen nicht wesentlich höher sind als die hier im Entladungsrohr vorliegenden, da im Lichtbogen keine noch höheren Rotationen zugehörige Bandenlinien gefunden wurden.

Aus unseren Überlegungen folgt also, daß wir — neben einer Elektronentemperatur — nicht nur eine „Molekültemperatur" schlechthin zu unterscheiden haben, sondern daß wir einen Unterschied zwischen der Molekül-„Rotationstemperatur" und der Molekül-„Translationstemperatur" machen müssen, die unter entsprechenden Bedingungen verschieden sein können.

Auch die Temperatur der CH-Bande (2000°) ist noch höher als die bisher in elementaren Gasen gefundenen Temperaturen und auch unter sonst gleichen Entladungsbedingungen um ungefähr 600° höher als die Temperatur der gleichen Bande in Methan*. Wir müssen also folgern, daß bei den C_2-Banden wie auch bei den CH-Banden die gefundenen Temperaturen ihre Ursache in den Entstehungsbedingungen der emittierenden Moleküle beim Zerfall des C_2H_2-Moleküls finden. Dabei können offenbar verschiedene Zerfallsprodukte (z. B. je nach der Anordnung des Moleküls vor dem Zerfall und der Art des Zerfallsprozesses) verschiedene Drehimpulsmomente erhalten. Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Zerfall des C_2H_2-Moleküls und die Anregung des entstehenden C_2-Moleküls in einem Elementarakt erfolgt. Das C_2-Molekül emittiert dann, bevor es durch Zusammenstöße seine Energie an die der Umgebung angleicht**.

Es fragt sich nun, wie der Zerfallsprozeß des Acetylens im einzelnen verläuft, insbesondere, worin die stark verschiedene Rotation der Zerfallsprodukte ihre Ursache findet. Zur weiteren Aufklärung wurden vergleichende

---

* Siehe § 6 dieses Artikels.

** Diese Voraussetzung findet ihre experimentelle Bestätigung in der Untersuchung von Methan, § 6 dieses Artikels. — Es erscheint mir bemerkenswert, daß selbst bei sehr hoher Rotationstemperatur die Energieabgabe an die Wände des Rohres augenscheinlich innerhalb der Grenzen bleiben kann, die ein Glasrohr auszuhalten imstande ist. Daß indessen auch viel Energie an die Wände abgegeben wird, zeigt die nähere Betrachtung des Entladungsrohres nach dem Durchgang der Entladung. Das „end-on" Fenster, das etwa 15 cm außerhalb der Entladungsbahn liegt, zeigt, wenn es aus gewöhnlichem Glas besteht, nach einigen Betriebsstunden an der inneren Seite viele kleine Löcher in der Oberfläche, die ihm ein fast mattiertes Aussehen geben. War das Fenster aus Quarz, so konnte keinerlei Einfluß festgestellt werden. Die Röhre selbst (aus Pyrexglas) zeigt ebenfalls, wenn auch in vermindertem Maße, an der Innenseite diese Löcher, die sich auch als Ursache dafür herausstellen, daß die Röhre während oder nach dem Gebrauch, plötzlich in viele hundert kleine Stücke auseinanderbricht. Die Entstehungsweise dieser Löcher dürfte durch die sich überall festsetzenden, energiereichen C_2-Moleküle zu erklären sein, zusammen mit der großen katalytischen Wirkung der Kohle auf rekombinierende Wasserstoffatome. Dies gibt eine außerordentlich starke Erwärmung auf einer punktförmigen Stelle, die kleine Glasstückchen losspringen läßt. Die Lebensdauer der Röhre variiert dabei stark mit der Dicke des benutzten Pyrexglases. Dünnwandige Rohre zerbrechen nach ungefähr 30 Minuten, dickwandige nach 8 bis 10 Stunden. Das Entladungsrohr im ganzen wird, wie mehrmals betont, nicht übermäßig warm.

Intensitätsmessungen bei einer Reihe anderer Kohlenwasserstoffe gemacht. Da diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich jetzt nicht näher auf diese Fragen eingehen und nur noch Untersuchungen an Methan mitteilen, die für einige Annahmen dieses Paragraphen von Belang sind.

§ 5. *Entladung in Methan. Experimentelles und Resultate.* Methan wurde aus Aluminiumcarbid und ausgekochtem Wasser gewonnen, durch konzentrierte Chromschwefelsäure, darauf durch Kaliumhydroxyd geleitet und mit Phosphorpentoxyd getrocknet; in einem besonderen Falle aus Magnesiummethyljodid* und wassergesättigtem Äther rein dargestellt, in flüssiger Luft kondensiert und destilliert. Der Entladungstypus ist im Gegensatz zur Entladung in Acetylen dem gewöhnlichen entsprechend: Das Gas strömt langsam durch eine Kapillare der Entladungsröhre zu und wird am anderen Ende ebenso langsam fortgepumpt, so daß in der Röhre ein konstanter Druck herrscht.

Eine Geisslerentladung bei mittlerem Druck zeigt stark das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, worauf sich scharf die beiden CH-Banden bei 3900 und 4300 Å abzeichnen. Von den Kohlenstoffbanden ist nichts zu sehen. Bei sehr starker, kondensierter Entladung wird die Farbe der Entladung im ganzen Rohre mehr grünlich. Dabei treten die Swanbanden zusammen mit den Singulettbanden — beide verhältnismäßig schwach — auf**.

Wieder wurden mit dem stigmatischen Rowlandschen Konkavgitter in erster Ordnung mit Stufenfilter vor dem Spalt eine Reihe Aufnahmen gemacht und in der beschriebenen Weise ausgewertet.

Die Versuche ergaben:

1. Geisslerentladung: C_2-Banden nicht anwesend, CH-Bande 3900 Å Boltzmannverteilung, Temperatur 1400 ± 350^0 abs.

2. stark kondensierte Entladung: C_2-Banden, Boltzmannverteilung, Temperatur 4700 ± 300^0 abs., CH-Bande 3900 Å Boltzmannverteilung, Temperatur 1400 ± 350^0 abs.

§ 6. *Diskussion.* Das CH_4-Molekül enthält nur ein C-Atom, so daß nicht ohne weiteres beim Aufbrechen des Molekülverbandes C_2-Banden

---

* Für die Herstellung und Überlassung von Magnesiummethyljodid bin ich dem hiesigen Chemischen Institut, insbesondere Herrn Prof. Backer, zu Dank verpflichtet.

** In jedem Falle ist es wieder außerordentlich schwierig, die CN-Banden, deren 3883-Gruppe die 3852-Gruppe der C_2-Bande halb überdeckt, zum Verschwinden zu bringen. Indessen konnten einige sehr befriedigende Platten erhalten werden.

emittiert werden können. Die gefundene Temperatur 4700° ist genau dieselbe, die wir in reinem Acetylen gefunden haben. Wir schließen daher, daß auch hier die C_2-Banden von Kohlenstoffmolekülen emittiert werden, die ihr Entstehen dem Zerfall von Acetylen verdanken, das unter dem Einfluß der starken Entladung erst gebildet wird. In Übereinstimmung hiermit ist die Bildung von Acetylen aus Kohlenstoff und Wasserstoff unter dem Einfluß einer Entladung eine chemisch allgemein bekannte Tatsache.

Bei einer Entladung in reinem Acetylen unterliegt die *gesamte* eintretende Gasmenge einem molekularen Zerfall. Im Gegensatz dazu bleibt hier der größte Teil des Gases unverändert, seine Temperatur niedrig. Daher sollten die energiereichen Zerfallsprodukte des Acetylens, da sie praktisch nur mit Methanmolekülen zusammenstoßen, sehr schnell ihre Energie verlieren. Da wir dieselbe hohe Temperatur wie im reinen Acetylen finden, so muß die Anregung zum Leuchten etwa gleichzeitig mit dem Zerfall stattfinden, so daß das entstehende Kohlenstoffmolekül ausstrahlt, ehe es seine Temperatur an die Umgebung abgibt.

Die Temperatur der CH-Bande ist wesentlich tiefer und kommt der Translationstemperatur des Gases wohl bedeutend näher. Auffallend ist, daß sich die Temperatur dieser Bande in Geissler- und kondensierter Entladung gleich erweist. Doch ist über Temperaturänderungen bei variierter Entladungsform bisher zu wenig bekannt, um hierauf jetzt näher einzugehen.

Herrn Prof. Zernike danke ich für Hilfe und wertvolle Ratschläge bei Aufstellung und Benutzung der stigmatischen Gitteraufstellung, sowie für die spektrale Eichung des Stufenfilters. Ferner danke ich Frl. Kluiver für Hilfe bei der Auswertung der Resultate, sowie allen denen, die mir durch ihre Hilfe die Durchführung dieser Arbeit erleichterten.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit, Juli 1930.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 265.)

Ein einfaches graphisches Verfahren zur Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen.

Von **Werner Eulitz** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Juni 1930.)

Die folgende Abhandlung zeigt, wie die Auswertung kubischer Pulverdiagramme ohne Berechnungen graphisch durchgeführt werden kann. Die Grundlage für diese Methode bildet ein entsprechendes Nomogramm, dessen Einzelheiten dargelegt werden. Zur Erläuterung der Methode wird ein Steinsalzdiagramm herangezogen.

Die Auswertung von Pulverdiagrammen mit den üblichen Methoden ist noch mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden, die ihren Grund vor allen Dingen darin haben, daß die Deutung eines Diagramms bei den bekannten Verfahren mehr oder weniger ein Produkt geschickten Probierens ist. Die Methoden führen entweder rein rechnerisch (Verhältnis der sin-Quadrate) oder über eine Summe von einfachen Rechnungen hinweg auf graphischem Wege zum Ziele. Bei den graphischen Verfahren (Hull, Schiebold) wird die Auswertung oft deswegen mehrdeutig, weil kein bestimmter Fixpunkt zum Anfang der Auswertung gegeben ist. Außerdem lassen sich die β-Reflexe von vornherein schwer erkennen. Diese Erkenntnisse sowie die Erfahrungen, die Verfasser in seiner in Vorbereitung befindlichen Arbeit über „Die Analyse von Laue-Interferenzen" gesammelt hat, waren der Grund für die Ausbildung einer rein graphischen Methode zur Auswertung von Pulverdiagrammen, die die genannten Mängel beseitigt. Über ein auf gleichen Prinzipien beruhendes Verfahren zur Auswertung der Hauptspektren von Drehdiagrammen, das ermöglicht, die Reflexe der Ausgangsebenenschar von denen anderer Ebenenserien zu scheiden, wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Im Debye-Scherrer-Diagramm kommen alle Ebenen $(hk\bar{l})$ zur Reflexion, die die Bedingung erfüllen:

$$\sin\alpha = \frac{\lambda}{2a_0}\sqrt{h^2+k^2+l^2} = \frac{\lambda}{2a_0}\sqrt{q}, \qquad (1)$$

wenn es sich um kubisch kristallisierendes Material handelt. In dieser Gleichung bedeuten λ die Wellenlänge der betreffenden Röntgenstrahlung, α den Glanzwinkel und a_0 die Gitterkonstante. Aus der Gleichung ist

zweierlei zu ersehen: 1. die Wellenlänge ist proportional $\sin\alpha$, und 2. das Verhältnis von $\lambda/\sin\alpha$ ist abhängig von der Gitterkonstanten a_0 und dem $\sqrt{q}$-Wert der dabei auftretenden Indizes. Der Quotient $\lambda/\sin\alpha$ muß also für einen bestimmten Index konstant sein; d. h. auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem übertragen, in dem die λ-Werte die Ordinate und die $\sin\alpha$-Werte die Abszisse darstellen, daß alle zu verschiedenen Wellenlängen gehörenden Punkte einer Netzebene auf einer Geraden liegen, die ihren Anfangspunkt im Nullpunkt des Koordinatensystems hat und deren Tangente ihres Neigungswinkels φ bestimmt ist durch den Quotienten $\lambda/\sin\alpha$, so daß folgende Beziehung gilt:

$$\frac{\lambda}{\sin\alpha} = \frac{2a_0}{\sqrt{q}} = \operatorname{tang}\varphi = \text{const.} \qquad (2)$$

Zur Veranschaulichung dieser Überlegungen betrachten wir das linke Feld des Nomogramms von S. 454 und wählen als Trivialbeispiel ein Pulverdiagramm von Steinsalz, das folgende Vermessungswerte lieferte:

Nr.	α	Nr.	α	Nr.	α	Nr.	α
1	14°25′	4	23°07′	7	33°42′	10	45°50′
2	16 08	5	25 37	8	38 15	11	48 24
3	20 49	6	28 42	9	42 40	12	55 53

Zur Aufnahme wurde Cu K-Strahlung verwendet, so daß im Diagramm Reflexionen der Wellenlängen $\lambda_\alpha = 1{,}537$ Å und $\lambda_\beta = 1{,}389$ Å vertreten sind. Da wir es mit zwei verschiedenen Wellenlängen zu tun haben, ziehen wir im linken Felde des Nomogramms entsprechend den Größen 1,537 und 1,389 zwei horizontal verlaufende Gerade G_α und G_β. Auf der α-Geraden tragen wir zunächst den Punkt 12 ein und verbinden diesen Punkt P mit dem Koordinatenanfangspunkt. Diese Gerade schneidet G_β in P'. Die Winkelgröße von P' entspricht dem Winkel α des Punktes 11 unseres Diagramms, woraus unter Berücksichtigung der Intensitäten geschlossen werden kann, daß in Punkt 11 ein β-Reflex vorliegt. In derselben Weise verfährt man mit sämtlichen Punkten des Diagramms, und es ist ersichtlich, weshalb man zweckmäßig mit dem letzten Reflex des Diagramms beginnt. Außerdem erkennt man, daß die Ordinaten jedes Punktes dieser gefundenen Geraden dem Verhältnis $\lambda/\sin\alpha$, also auch dem Quotienten $2a_0/\sqrt{q}$ gemäß Gleichung (2) entsprechen. Es handelt sich nur noch darum, einen für die praktische Verwendung des Nomogramms geeigneten Maßstab für die Größe dieser Quotienten zu finden.

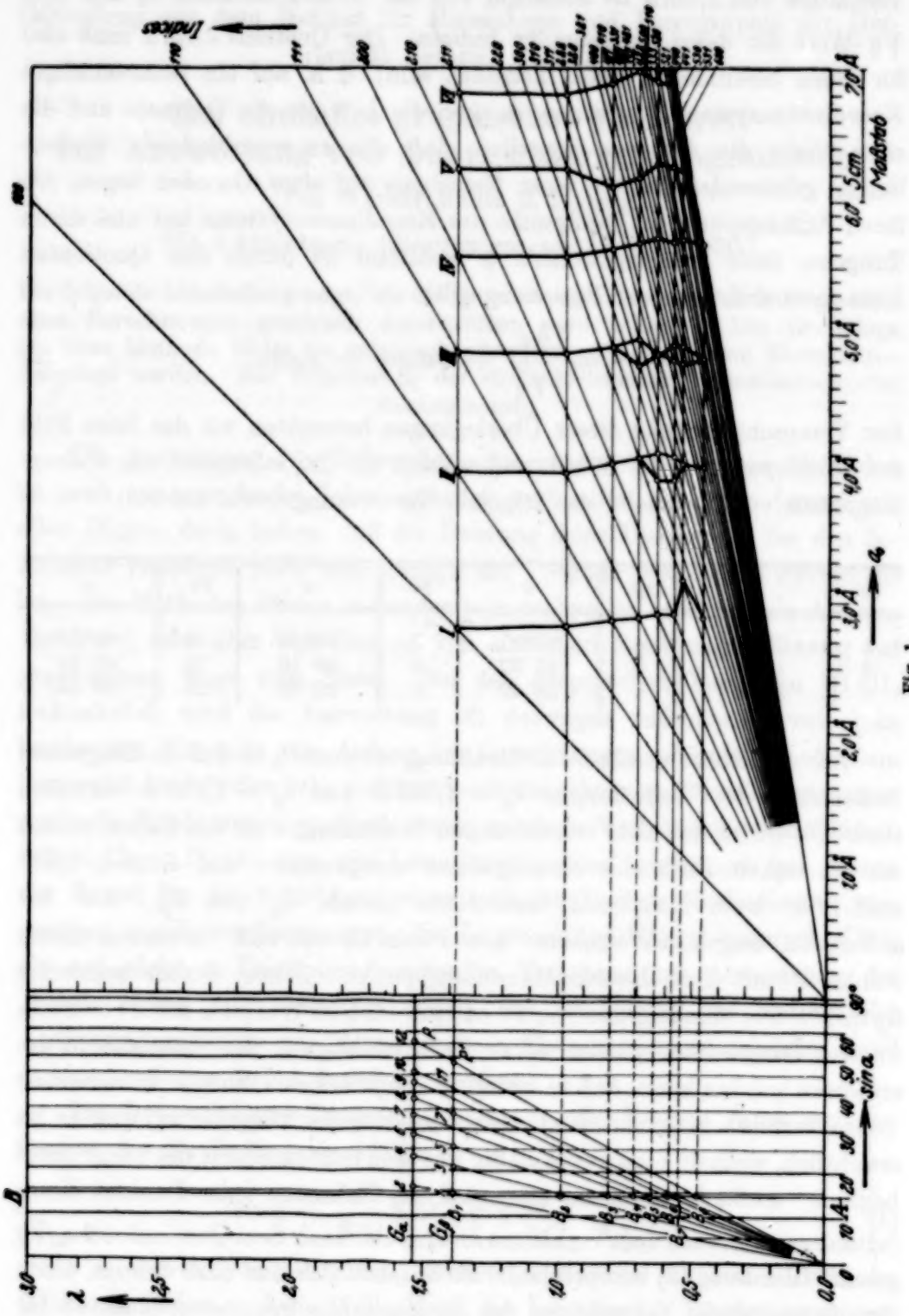


Fig. 1.

Wir nehmen an, die Fläche (100) reflektiere mit der Wellenlänge λ unter einem Glanzwinkel α, und bezeichnen die Koordinaten von λ mit y und die von $\sin\alpha$ mit x. Dann folgt aus (2):

$$\frac{y}{x} = \frac{\lambda}{\sin\alpha} = 2\,a_0.$$

Wie bereits gezeigt worden ist, entspricht das Verhältnis

$$\frac{y}{x} = \frac{\lambda}{\sin\alpha}$$

einer Geraden. Verändern wir x so, daß es gleich der Einheit des Maßstabes (1 Å $\sim$ 10 cm) unseres linken Nomogrammfeldes wird — das ist die Länge des gesamten sin-Bereiches ($\sin\alpha = 1$) —, dann gilt gemäß der Voraussetzung, daß $x = \sin\alpha$,

$$y = \lambda = 2\,a_0$$

und

$$a_0 = \frac{\lambda}{2}.$$

Ist $\lambda = 1$ Å $= 10$ cm im Nomogramm, dann setzen wir im rechten Felde des Nomogramms, wie aus der Konstruktion ersichtlich, auch $a_0 = 0{,}5$ Å $= 10$ cm. Die Maßstäbe m_l und m_r der beiden Felder des Nomogramms verhalten sich also wie

$$\frac{m_l}{m_r} = \frac{1}{2}.$$

Die Einheit des Maßstabes im rechten Nomogrammfelde entspricht mithin einer Länge von 20 cm. Diese Einheit ist für die Praxis zu groß. Wir reduzieren daher die Einheit im rechten Felde auf eine Länge von 5 cm und wählen im linken Felde als Bezugslinie die Strecke AB, deren Abstand vom Nullpunkt (2,5 cm) dem vierten Teil des ursprünglichen Maßstabes entspricht.

Für jede weitere Betrachtung sind demnach entsprechend der gegebenen Voraussetzung die Schnittpunkte der durch die Punkte des Steinsalzdiagramms erhaltenen Geraden mit der Geraden AB maßgebend. Das sind die Punkte B_1 bis B_8.

Im rechten Felde des Nomogramms sind als Abszisse die steigenden Werte von a_0 und als Ordinate der Quotient $2\,a_0/\sqrt{q}$ aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß die Kurve eines jeden q-Wertes bei veränderlichem a_0 in Form einer Geraden verläuft, die für $a_0 = 0$ im Nullpunkt des Koordinatensystems beginnt.

Da der Quotient $2a_0/\sqrt{q}$ nach (2) konstant ist, können die aus dem Steinsalzdiagramm gefundenen Werte als horizontale Gerade in das rechte Feld des Nomogramms übertragen werden. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit den Indizesgeraden besagen, daß diese Punkte bei entsprechendem Index den gefundenen Quotienten $2a_0/\sqrt{q}$ ergeben bei einem a_0-Wert, der auf der Abszisse abzulesen ist. Da der a_0-Wert für das Diagramm konstant sein muß, müssen alle untereinander liegenden Punkte theoretisch auf einer Geraden liegen. Infolge von Ablesungsfehlern ergeben sich kleine Abweichungen. Im Falle des Steinsalzdiagramms finden wir sechs Auswertungsmöglichkeiten, von denen Fall IV allein annähernd in einer Geraden verläuft, so daß dieser Fall als die richtige Auswertung angesehen werden muß. Durch Mitteln der Einzelwerte für a_0 findet man $a_0 = 5{,}656$ Å, was sehr nahe an den aus dem spezifischen Gewicht ermittelten Wert ($a_0 = 5{,}628$ Å) grenzt.

Dieses Beispiel mag genügen, um zu zeigen, daß mit dieser Methode die Auswertung eines Pulverdiagramms außerordentlich schnell, weil ohne Rechnung, durchführbar ist, und daß der große Vorzug dieses Verfahrens auf seiner überraschenden Übersichtlichkeit beruht.

Zur Auswertung der Diagramme von Substanzen mit größeren Gitterkonstanten läßt sich das Nomogramm beliebig erweitern.

Auch zur Auswertung von Diagrammen tetragonal und hexagonal kristallisierenden Materials läßt sich bei bekanntem Achsenverhältnis dieses Nomogramm anwenden auf Grund folgender Überlegungen:

Die quadratische Form für das tetragonale System lautet:

$$\sin\alpha = \frac{\lambda}{2a_0}\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a_0^2}{c_0^2}l^2} = \frac{\lambda}{2a_0}\sqrt{q}.$$

Der tetragonale q-Wert stimmt mit dem kubischen überein, wenn $l = 0$. Das heißt für alle Flächen von der Form $(h00)$, $(hh0)$ und $(hk0)$ im tetragonalen System kann die kubische Auswertungsmethode zur Ermittlung der Gitterkonstanten a_0 verwendet werden.

Desgleichen ergibt sich aus der quadratischen Form des hexagonalen Systems

$$\sin^2\alpha = \frac{\lambda^2}{3a_0^2}\left[(h^2 + k^2 + hk) + \frac{3a_0^2}{4c_0^2}l^2\right] = \frac{\lambda^2}{3a_0^2}q,$$

daß sich bei gleichem a_0-Wert und α-Wert die q-Werte des hexagonalen zu denen des kubischen Systems wie 3 : 4 verhalten müssen.

Die für die verschiedenen Systeme zu gleichem Ergebnis führenden Indizes ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

Tabelle 1.

Kubisch	Hexagonal	Kubisch	Tetragonal
(2 0 0)	(1 1 0)	(h 0 0)	(h 0 0)
(2 2 2)	(3 0 0)	(h h 0)	(h h 0)
(4 0 0)	(3 3 0)	(h k 0)	(h k 0)
(6 0 0)	(4 4 0)		
(6 4 0)	(2 2 0)		
(8 0 0)	(5 2 0)		

Die Auswertung eines hexagonalen Diagramms würde sich dann so vollziehen, indem nur die Schnittpunkte der Horizontalen mit den Indizesgeraden (200), (222), (400) usw. berücksichtigt werden. Hierbei läßt sich wegen der Unvollständigkeit in bezug auf die Indizes nicht vermeiden, daß eventuell mehrere Lösungen zustande kommen. Doch läßt sich aus den gefundenen a_0-Werten mit Hilfe des Achsenverhältnisses leicht der zugehörige c_0-Wert bestimmen und damit auch die Molekülzahl. Aus der Ganzzahligkeit des letzten Wertes kann auf die Richtigkeit einer der Lösungen geschlossen werden. Entsprechend wäre bei einem tetragonalen Diagramm zu verfahren.

Wenn auch mit dieser Methode die Auswertung von hexagonalen und tetragonalen Diagrammen nicht wesentlich erleichtert wird, so können zum mindesten mit großer Sicherheit die α-Reflexe von den β-Reflexen geschieden werden.

Prinzipiell ist die geschilderte Methode natürlich für die Auswertung kubischer Diagramme gedacht, und als solche führt sie schnell und in einfacher Weise zum ausreichenden Ergebnis.

Über die Ionisation von Gasen durch kurzwellige Röntgenstrahlen.

Von **Klaus Schocken** in Bonn.

Mit 8 Abbildungen — (Eingegangen am 17. Juli 1930.)

Es wird nach einem ähnlichen Verfahren wie dem von Fricke und Glasser angewandten der Anteil der Photoelektronen und der Rückstoßelektronen an der Ionisation bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen gemessen. Zum Unterschied von den genannten Autoren werden spektral zerlegte Strahlen und gasförmige Substanzen benutzt.

Die Ionisation eines Gases bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen wird durch Photoelektronen und Rückstoßelektronen hervorgebracht. Die pro Gramm gebildete Anzahl der Photoelektronen ist proportional der dritten Potenz der effektiven Atomnummer des betreffenden Gases, die Zahl der Rückstoßelektronen pro Gramm bei leichtatomigen Körpern unabhängig von der Substanz. In einem bestimmten Volumen durchstrahlten Gases in einer großen Ionisationskammer ist die Zahl der Photoelektronen und der Rückstoßelektronen außerdem der Dichte des Gases proportional. Die Zahl der Photoelektronen ergibt sich also zu $aN^3 \cdot \varrho$, wo N die effektive Atomnummer und ϱ die Dichte ist; die Zahl der Rückstoßelektronen ist $b \cdot \varrho$. Diesen Ausdrücken ist auch die Zahl der gebildeten Ionen proportional. Die Gesamtzahl der in zwei Gasen 1 und 2 gebildeten Ionen ist also:

$$J_1 = aN_1^3\varrho_1 + b\varrho_1,$$
$$J_2 = aN_2^3\varrho_2 + b\varrho_2.$$

In diesen Gleichungen sind die Größen N und ϱ bekannt; wenn man J_1 und J_2 bestimmt, reichen die Gleichungen also hin, die Koeffizienten a und b und damit den Anteil der Photoelektronen und der Rückstoßelektronen an der Ionisation der Gase zu bestimmen. Im folgenden soll diese Aufgabe für Sauerstoff, Argon und Methylchlorid gelöst werden.

Nicht berücksichtigt war bei den bisherigen Betrachtungen, daß die Ionisierungsarbeiten für die beiden zu vergleichenden Gase im allgemeinen verschieden sein werden, und wir lassen diese auch weiterhin zunächst außer Betracht.

Da die Koeffizienten a und b wellenlängenabhängig sind, muß die verwandte Strahlung homogenisiert werden. Die ersten Versuche dieser Art haben Fricke und Glasser* angestellt, indem sie zur Homogenisierung

* H. Fricke und O. Glasser, ZS. f. Phys. **29**, 374, 1924.

die weiße Strahlung eines Wolframrohres filterten. Ihre Methode war die Messung von Ionisationsströmen, die durch Röntgenstrahlen in kleinen Ionisationskammern aus leichten Elementen erzeugt werden; die Kammern waren so konstruiert, daß das ionisierte Luftvolumen vollständig von dem zu untersuchenden Kammermaterial umgeben war. Sie bestrahlten also feste Substanzen in Form von Kleinkammern anstatt Gase; die Berechnung der Koeffizienten vollzieht sich dabei ganz in derselben Weise. Für diese finden sie bei einer effektiven Wellenlänge von 0,115 Å

$$a = \frac{0{,}086}{6^3} \text{ und } b = 0{,}914,$$

bei einer solchen von 0,180 Å

$$a = \frac{0{,}22}{6^3} \text{ und } b = 0{,}78.$$

Auf diese Weise wird die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten zufriedenstellend. Für Kohlenstoff ($N = 6$) erhalten

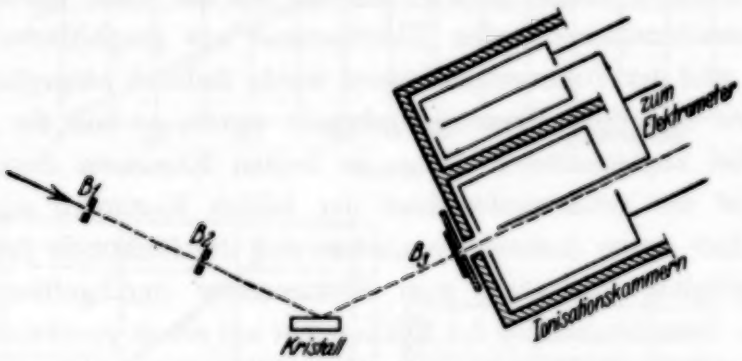


Fig. 1.

sie hieraus das folgende Verhältnis der Photoelektronenionisation zur Rückstoßelektronenionisation:

$$\lambda_{\text{eff}} = 0{,}180 \text{ Å}; \quad \frac{J_P}{J_R} = \frac{0{,}22}{0{,}78} = 0{,}28,$$

$$\lambda_{\text{eff}} = 0{,}115 \text{ Å}; \quad \frac{J_P}{J_R} = \frac{0{,}086}{0{,}914} = 0{,}094.$$

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde spektral zerlegtes Röntgenlicht verwandt, was einen Fortschritt gegenüber der Homogenisierung durch Filterung bedeutet. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Als Strahlenquelle diente ein strahlungsgekühltes Siemensrohr für Therapie und Materialuntersuchung, das bei 185 kV mit 4 mA belastet werden kann, und das mit einer Stabilivoltanlage derselben Firma betrieben wurde.

Nach Reflexion an dem Kalkspatmonochromator fiel der Strahl in die Ionisationskammer ein, die mit den Gasen gefüllt wurde. Diese war so groß, daß kein Wirkungsausfall zu befürchten war; sie hatte zylindrische Form, ihre Länge betrug 22 cm und ihr Durchmesser 20 cm. Sie bestand der Dichtigkeit wegen aus Eisen. Innen war sie graphitiert, um Wandwirkungsbeiträge zu vermeiden. Außer den Eintritts- und Austrittsfenstern, die mit Celluloid geschlossen waren, hatte sie drei Öffnungen für Eintritt und Austritt der Gase und die Verbindung zu einem Quecksilberbarometer. Die Fensteröffnungen waren so groß, daß das Metall nicht vom Strahlenbündel getroffen wurde. Der Ionisationsstrom wurde mit einem hochempfindlichen Einfadenelektrometer gemessen, indem die Zeit, die der Faden beim Strahleneinfall brauchte, um sich auf ein bestimmtes Potential aufzuladen, abgestoppt wurde. Um eine Aufladung des Fadens infolge der natürlichen Ionisation zu vermeiden, wurde eine Kompensationseinrichtung benutzt, die bereits in früheren Veröffentlichungen dieses Instituts beschrieben worden ist. Da es unmöglich war, die zweite, unbestrahlte Kammer ebenso groß zu machen wie die erste, wurde diesmal als Kompensationskammer eine Kleinkammer aus graphitiertem Papier genommen, und der Volumenunterschied wurde dadurch ausgeglichen, daß in die zweite eine Spur Uranoxyd gebracht wurde, so daß die gebildete Ionenzahl bei abgeschaltetem Rohre in beiden Kammern dieselbe war. In Fig. 1 ist der Größenunterschied der beiden Kammern angedeutet. Isolationsfehler waren dadurch vermieden, daß die Elektrode der zweiten Kammer lediglich luftisoliert zum Elektrometer durchgeführt wurde, während der Bernsteinisolator der Meßkammer mit einem geerdeten Schutzring versehen war. Die Kammern und das Elektrometer befanden sich in einem Bleigehäuse. — Der Gang der Messungen war der, daß Argon bzw. Methylchlorid in die Kammer gelassen, der Ionisationsstrom gemessen, darauf das betreffende Gas ausgelassen, die Kammer mit Sauerstoff gefüllt und wieder der Ionisationsstrom gemessen wurde. Darauf wurde der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Die unten mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Beobachtungen. Argon und Methylchlorid wurden gewählt, weil ihre effektive Atomnummer so groß gegen die von Sauerstoff ist, daß der Effekt einwandfrei gefunden werden kann, sie aber noch als leichte Substanzen angesehen werden können, und weil sie chemisch indifferent sind. Um sicher zu sein, daß der Ionisationseffekt allein von der Gasfüllung herrührte, wurde vor Beginn der Messungen bei allen Wellenlängen die Druckabhängigkeit der Intensität aufgenommen. Fig. 2 zeigt das Ergebnis eines bei $\lambda = 0{,}139$ Å angestellten Versuches;

die Intensitäten sind genau proportional den Gasdrucken. Dasselbe Resultat wurde in allen anderen Fällen auch erhalten.

Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 1 und den Fig. 3 und 4 enthalten.

Tabelle 1.

λ (Å) . .	0,139	0,174	0,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421
J_{Ar}/J_0 .	7,05	7,83	9,39	11,39	13,29	14,42	14,51	15,01	16,12
J_{CH_3Cl}/J_0	5,03	5,37	7,36	7,79	8,48	8,94	10,18	10,34	10,62

Wenn man in den obigen Gleichungen $a = 0$ setzt, erhält man $J_1/J_2 = \varrho_1/\varrho_2$, wenn man $b = 0$ setzt: $J_1/J_2 = \varrho_1 N_1^3/\varrho_2 N_2^3$. Zwischen

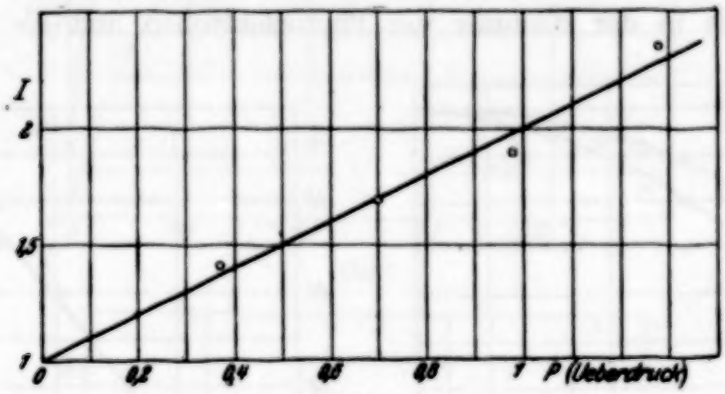


Fig. 2.

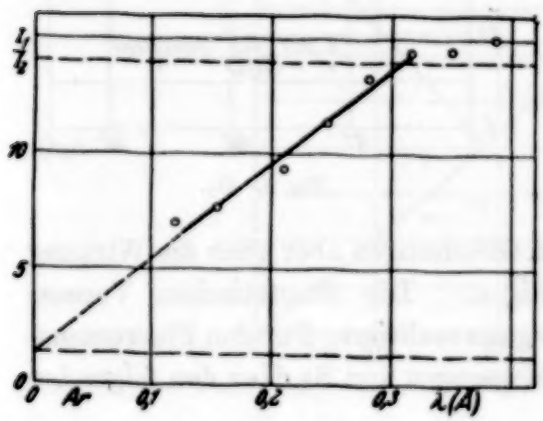


Fig. 3.

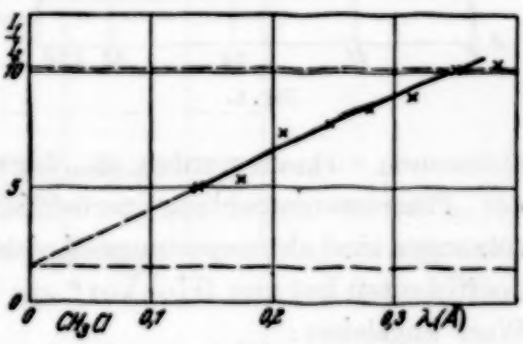


Fig. 4.

diesen beiden Grenzwerten muß der Anstieg des Ionisationsverhältnisses erfolgen. Numerisch sind dies in unserem Falle die folgenden Werte:

$$\text{für Ar: } \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = 1{,}247, \quad \frac{\varrho_1 N_1^3}{\varrho_2 N_2^3} = 14{,}21,$$

$$\text{für } CH_3Cl: \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = 1{,}614, \quad \frac{\varrho_1 N_1^3}{\varrho_2 N_2^3} = 10{,}28.$$

Wie man an den Figuren sieht, erfolgt der Anstieg ziemlich geradlinig. Die obere Grenze wird beim Argon bei 0,315 Å, beim Methylchlorid bei 0,350 Å erreicht. Wir haben nun die Werte der Tabelle 1 in die obigen Gleichungen für J_1 eingesetzt und J_2 stets gleich 1 gesetzt. Wir erhalten dann die Koeffizienten a und b. Wir haben dann links alle Ionisationen gleich 100 gesetzt, um rechts die prozentuellen Anteile der Photoelektronen und der Rückstoßelektronen an der jeweiligen Ionisation zu erhalten. Die Ergebnisse zeigen die Fig. 5 für Argon und Methylchlorid und Fig. 6 für Sauerstoff, in denen der Prozentgehalt der Photoelektronenionisation für jede Wellenlänge aufgetragen ist.

In den bisherigen Betrachtungen ist noch eine Ungenauigkeit insofern enthalten, als in der Kammer die Photoelektronen und die Rückstoß-

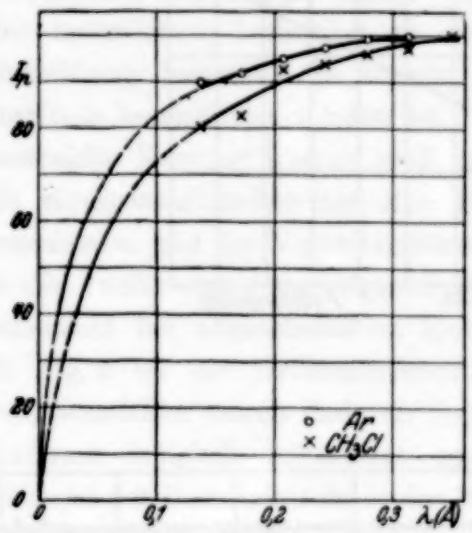


Fig. 5.

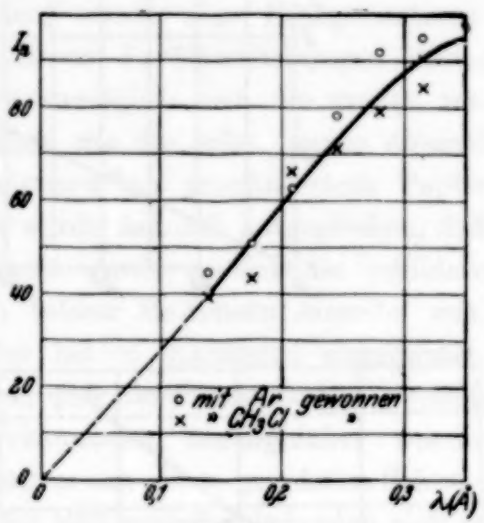


Fig. 6. O_2.

elektronen wirksam werden, die obigen Gleichungen aber auch die Wirkung der Fluoreszenzstrahlung berücksichtigen. Die theoretischen Voraussetzungen sind also experimentell nicht ganz realisiert. Für den Fluoreszenzkoeffizienten hat nun Glocker* aus Messungen von Sadler den folgenden Wert abgeleitet:

$$\frac{k'}{\varrho} = 3{,}3 \cdot N \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^4,$$

wo λ_0 die Absorptionsbandkante und N die Ordnungszahl der betreffenden Substanz ist. Obwohl die experimentellen Unterlagen für diesen Ausdruck nur die Elemente der Gruppe Chrom bis Kupfer sind, haben wir ihn als

* R. Glocker, Phys. ZS. **17**, 488, 1916.

Korrektur an den obigen Gleichungen angebracht. Das Resultat war aber von dem der Fig. 5 und 6 nicht nennenswert verschieden. Dies ist darin begründet, daß die Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung bei den verwandten kurzen Wellenbereichen nicht erheblich ist*.

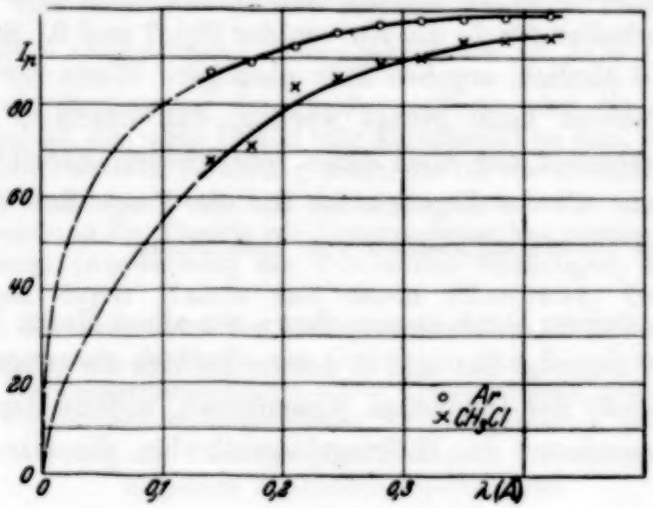


Fig. 7.

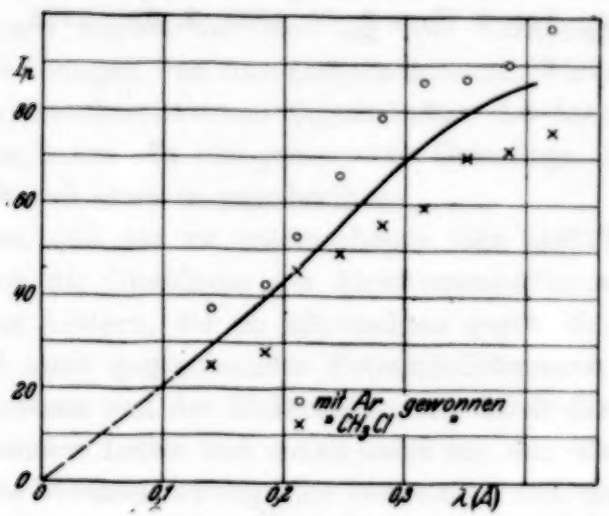


Fig. 8. O_2.

Wir haben, wie bereits erwähnt, bisher die Ionisierungsarbeiten vernachlässigt. Wenn wir diese berücksichtigen, lauten die Gleichungen für die Ionisierung:

$$J_1 = \frac{a N_1^3 \varrho_1 + b \varrho_1}{V_1},$$

$$J_2 = \frac{a N_2^3 \varrho_2 + b \varrho_2}{V_2},$$

* W. Schottky, Phys. ZS. **17**, 581, 1916.

wo V_1 und V_2 die Voltenergie für die Bildung eines Ionenpaares bedeuten. Wir haben nun auf Vorschlag von Herrn Prof. Grebe unter Voraussetzung der Konstanz der Ionisierungsarbeiten für alle Wellenlängen die von Gaertner an der Kupferlinie gemessenen Werte* von V für Sauerstoff mit 34,4, Argon mit 29,6 und Methylchlorid mit 26 in diese Gleichungen eingesetzt und erhalten für I_p die Kurven der Fig. 7 und 8. Sie sind denen der Fig. 5 und 6 ähnlich, ergeben aber niedrigere Werte für I_p.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß oberhalb von 0,350 Å die Rückstoßelektronen nur noch einen sehr kleinen Anteil zur Gesamtionisation liefern. Dieses Ergebnis ist für die Frage der Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten von Bedeutung.

Ich möchte meinen Dank aussprechen: vor allem Herrn Prof. Grebe, der diese Arbeit angeregt hat und in dessen Institut sie ausgeführt wurde, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sodann der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth für die Überlassung des Argons.

* O. Gaertner, Ann. d. Phys. **2**, 94, 1929; **3**, 325, 1929.

Zur Theorie der Streuung langsamer Elektronen in Gasen und deren Anwendung auf die experimentelle Methodik.

Von **Hans Bartels** und **Herbert Noack** in Danzig.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1930.)

Durch geeignete Begrenzung der Problemstellung wird der Streuungstheorie eine Form gegeben, die, ohne formal sehr kompliziert zu sein, doch so allgemein ist, daß sie allen Faktoren Rechnung trägt, die für die Anwendung auf spezielle experimentelle Probleme wesentlich sind. An einer Reihe von Beispielen wird dann die Anwendung der Theorie zur Untersuchung bestimmter Elektronenstoßmethoden gezeigt (Auswertung der Poseschen Messungen, Messung der Anregungsfunktion durch Hanle und durch Elenbaas, Druckabhängigkeit der Intensität bei Aufnahme der Anregungsfunktion, Erhöhung der Stoßzahl durch Fremdgaszusatz, Methode von Ornstein und Elenbaas zur optischen Messung des Wirkungsquerschnitts). Die Untersuchung dieser Methoden auf Grund einer konsequent durchgeführten Streuungstheorie zeigt, daß in allen Fällen bei Auswertung der Meßergebnisse Faktoren unbeachtet blieben, die das Ergebnis wesentlich beeinflussen.

§ 1. *Problemstellung.* Die sogenannten Elektronenstoßmethoden, die in der modernen Physik zur Messung von Anregungsspannungen und Ionisierungsspannungen, von Anregungsfunktionen, Wirkungsquerschnitten und ähnlichen charakteristischen Eigenschaften der Atome bzw. Moleküle benutzt werden, haben alle eine gemeinsame Grundlage. Diese gemeinsame Grundlage läßt sich etwa so umschreiben:

Der Raum, den das zu untersuchende Gas ausfüllt, wird begrenzt einerseits durch die Oberfläche der Elektronenquelle, andererseits durch eine Reihe von Leitern, die im allgemeinen gegen die Elektronenquelle und zum Teil auch gegeneinander Potentialdifferenzen aufweisen. Die Elektronen wandern von der Elektronenquelle durch das Gas auf die den Raum begrenzenden Leiter und treten dabei mit den Atomen in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung wird bestimmt durch die oben genannten charakteristischen Eigenschaften der Atome. Ziel der Methoden ist, durch Messung der unmittelbar beobachtbaren Größen (z. B. der auf einen Auffänger auftreffenden Ströme oder der durch die Stöße angeregten Lichtemission) auf die oben genannten charakteristischen Atomeigenschaften zu schließen.

Grundlage aller dieser Methoden ist also ein Streuvorgang. Der Unterschied zwischen den einzelnen Methoden besteht lediglich darin, daß

1. die äußeren Bedingungen, unter denen diese Streuprozesse ablaufen (Form des Raumes, Feldverteilung), verschieden sind,

2. je nach dem Zweck der Methode verschiedene beobachtbare Größen des gleichen Streuprozesses gemessen werden.

Der durch den Streuvorgang geschaffene Zusammenhang zwischen den gesuchten Atomeigenschaften und den gemessenen Größen spielt für die Auswertung der Meßergebnisse bei den einzelnen Methoden eine ganz verschiedene Rolle. In allen Fällen, in denen in die Auswertung der Meßergebnisse Größen eingehen, die durch den Ablauf des Streuvorganges quantitativ bestimmt werden — z. B. Zahl der Stöße bei der Messung der optischen Anregungsfunktion — ist die Kenntnis dieses Zusammenhanges unerläßliche Voraussetzung für die richtige Auswertung. Etwas anders liegen die Verhältnisse in all den Fällen, in denen es sich darum handelt, Energieverluste zu messen (z. B. Messung von Anregungsspannungen). Hier wird zwar die Lage der Maxima bzw. der Knicke auf der Stromspannungskurve, die z. B. die Anregungsspannung bestimmen, kaum durch den Ablauf des Streuprozesses beeinflußt; wohl aber wird die Form der Stromspannungskurve, also Breite und Größe der Maxima und Schärfe der Knicke sehr wesentlich durch den Charakter des Streuvorganges bedingt. Auch hier also bestimmt der Streuvorgang zum mindesten Genauigkeit und Empfindlichkeit der Messung.

Nur in ganz extrem gelagerten Fällen sind diese durch den Streuvorgang bedingten Beziehungen zwischen den gemessenen und den gesuchten Größen einfacher Natur wie z. B. bei der von Ramsauer ausgearbeiteten Methode zur Messung des Wirkungsquerschnittes. Im allgemeinen sind sie sehr kompliziert und schwer zu übersehen. Man hat ihnen bisher sehr wenig Beachtung geschenkt. Wo sie quantitativ eingingen, ersetzte man sie vielfach durch mehr oder minder willkürliche Annahmen. Auch die von Hertz und dessen Schülern ausgearbeitete Theorie der Elektronendiffusion versagt hier, weil sie nur elastische Stöße voraussetzt und sich auch im übrigen den hier experimentell gegebenen Bedingungen nicht anpassen läßt. Dagegen lassen sich diese Streuprozesse behandeln auf Grund allgemeiner Ansätze für eine Theorie der Streuung langsamer Elektronen in Gasen, die der eine von uns im Anschluß an Untersuchungen von King und Schwarzschild über die optische Streuung in trüben Medien aufgestellt hat*. Wir wollen deshalb in der vorliegenden

* H. Bartels, ZS. f. Phys. **55**, 507, 1929 (im folgenden mit I bezeichnet). Inzwischen hat F. Sauter (Ann. d. Phys. **2**, 465, 1929) Ansätze entwickelt für eine ganz allgemeine Theorie der Streuung korpuskularer Teilchen an Atomen, die formal alle nur denkbaren Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen Partikeln und Atom berücksichtigt. Die Ansätze sind dementsprechend sehr kompliziert. Spezialfälle werden nicht durchgerechnet.

Arbeit eine Theorie der für die experimentelle Methodik wichtigen Streuvorgänge geben und in einzelnen Beispielen die Resultate dieser Theorie auf die Untersuchung bestimmter Methoden anwenden. Wir wollen uns also von vornherein darauf beschränken, Fragen prinzipieller Natur zu klären und den Einfluß wichtiger den Streuprozeß bestimmender Faktoren größenordnungsmäßig zu erfassen.

Zur Erfüllung dieses Programms begrenzen wir unsere Untersuchungen zunächst durch zwei Grundnahmen:

1. Das streuende Medium soll durch zwei unendlich ausgedehnte parallele Platten begrenzt werden, durch die Platte A, aus der die Elektronen in das Medium eintreten, und der Platte B, die lediglich die Rolle eines Auffängers spielt.
2. Bei der Reflexion der Elektronen an den Atomen soll — unabhängig davon, ob diese Reflexion mit oder ohne Energieverlust erfolgt — keine Reflexionsrichtung vor der anderen bevorzugt werden. Die Streuung soll also nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgen.

Nach allem, was wir über die Streuung langsamer Elektronen wissen, ist auch bei Idealisierung dieser Streuung durch die Annahme 2. immer noch eine größenordnungsmäßig richtige Darstellung gewährleistet. Überdies lassen sich, wie wir sehen werden, Abweichungen von den Annahmen 1. und 2. in vielen Fällen nachträglich im Resultat berücksichtigen. Im übrigen aber bringt dieser Verzicht auf eine bis ins einzelne gehende quantitative Behandlung bestimmter Versuchsanordnungen auf der anderen Seite einen großen Vorteil: Wir können eine sehr große Anzahl von Einzelfragen, die bei der Durchführung der verschiedenen Methoden auftreten, jedenfalls in typischen Fällen mit in unsere Ansätze einbeziehen, ohne daß diese formal unübersichtlich und kompliziert werden.

Einschneidender ist eine dritte Einschränkung. Wir wollen auch voraussetzen, daß

3. der von dem streuenden Medium ausgefüllte Raum feldfrei sein soll.

Zur Begründung dieser Voraussetzung ist darauf hinzuweisen, daß bei fast allen Methoden der wesentliche Teil des Streuvorganges im feldfreien oder nahezu feldfreien Raum stattfindet. Die exakte Berücksichtigung des elektrischen Feldes würde die formale Darstellung so belasten, daß demgegenüber das Ausscheiden einzelner methodisch interessanter Fälle zunächst in Kauf genommen werden muß. Nur die Wirkung eines magnetischen Feldes werden wir später untersuchen.

Diese grundsätzlichen Bemerkungen bedürfen jedoch noch der Ergänzung, die für die Anwendung der Theorie auf reale Fälle von wesentlicher Bedeutung ist. Bei der formalen Behandlung werden wir voraussetzen, daß die Zahl N_0* der pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit durch die Platte A in den Streuraum eintretenden Elektronen an jedem Punkt der Platte A den gleichen Wert hat. Auch die Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen soll an allen Punkten von A die gleiche sein. Durch diese Annahme wird eine Symmetrie geschaffen, die die formale Behandlung wesentlich erleichtert. Denn die Zahl der pro Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit auf A und B auftreffenden Elektronen — N_A bzw. N_B — hat unter dieser Voraussetzung überall auf den Platten A und B den gleichen Wert und die Richtungsverteilung dieser Elektronen ist auch an allen Punkten der Platten die gleiche. Ferner hängt infolge dieser Voraussetzung im Medium selbst die Dichte der Elektronen ϱ nur von x, nicht aber von y und z, die spezifische Stromdichte k nur von x und der Richtung ab. Bei realen Streuprozessen werden die Elektronen jedoch im allgemeinen durch ein kleines Loch in das Medium eintreten. Es wird also stets die Zahl und Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen auf A schon in kleinen Bereichen sehr stark variieren. So steht dem rechnerisch behandelten symmetrischen Problem experimentell ein unter Umständen völlig unsymmetrischer Vorgang gegenüber. Man sieht jedoch leicht, daß es nur einer einfachen Umdeutung bedarf, um die auf Grund des symmetrischen Problems gefundenen Beziehungen auf Größen zu übertragen, die bei dem experimentell gegebenen unsymmetrischen Problem auftreten. Ist nämlich in dem unsymmetrischen Problem N_0 die Zahl der pro Zeiteinheit überhaupt durch A hindurchtretenden Elektronen, ist ferner $k_0(\varphi\vartheta)\cos\vartheta \cdot d\omega$ die Gesamtzahl der Elektronen, die im Raumwinkel $d\omega$ unter dem Winkel ϑ und dem Azimut φ in das Medium eintreten, ist weiter N_A und N_B die Zahl der im ganzen pro Zeiteinheit auf A bzw. B auftreffenden Elektronen, so muß die formale Beziehung zwischen diesen Größen genau die gleiche sein, wie zwischen den gleichbenannten Größen im symmetrischen Problem, weil die Elektronen sich völlig unabhängig voneinander bewegen. Das gleiche gilt von dem Zusammenhang zwischen ϱ und den anderen Bestimmungsstücken, wenn wir die Größe $\varrho(x)\,dx$ —

---

* Bezeichnungen wie in I: Die Quellplatte A wird zur YZ-Ebene des rechtwinkligen Koordinatensystems gemacht. X-Richtung senkrecht zu den Platten, positiv von A nach B. Richtungen werden festgelegt durch den Winkel ϑ mit der positiven X-Achse und das Azimut φ gegen die ZX-Ebene. Auch die Bezeichnung der anderen Größen wird aus I übernommen.

im symmetrischen Problem die Zahl der Elektronen, die sich pro Oberflächeneinheit in der Schicht zwischen x und $x + dx$ befinden — beim Übergang zum unsymmetrischen Problem umdeuten in die Zahl der Elektronen, die sich insgesamt innerhalb der Schicht zwischen x und $x + dx$ befinden. Und endlich hat natürlich innerhalb des streuenden Mediums die Zahl der Elektronen, die unter dem Winkel ϑ und dem Azimut φ in dem Raumwinkel $d\omega$ pro Zeiteinheit eine Ebene $x = \text{const}$ durchsetzen, im symmetrischen Problem ihr Analogon in der Größe $k(x, \vartheta, \varphi) \cos \vartheta \cdot d\omega$.

Trotzdem bedeutet es natürlich eine Einschränkung, wenn man das experimentell vorliegende unsymmetrische Problem auf Grund der Resultate diskutiert, die am symmetrischen Problem gefunden werden. Denn es können nur Aussagen gemacht werden über diejenigen Größen des unsymmetrischen Problems, die im symmetrischen Problem ein Analogon haben. Über die eigentliche Dichte, also die Elektronenzahl pro Raumeinheit, läßt sich z. B. im unsymmetrischen Problem auf diesem Wege keine Aussage gewinnen. Eine wesentliche Einschränkung ist dadurch jedoch nicht gegeben, da experimentell gerade die Größen, die sich von dem einen auf den anderen Fall übertragen lassen, die wesentliche Rolle spielen. Wir werden im folgenden bei Anwendung der Resultate der formalen Theorie auf reale Fälle den Bedeutungswandel der Größen stets stillschweigend voraussetzen, wo nicht ausdrückliche Hinweise nötig sind.

Hiermit ist der Rahmen, in dem sich die Untersuchung bewegt, endgültig festgelegt. Der Weg, der einzuschlagen ist, ergibt sich jetzt von selbst. Ausgangspunkt ist ein Spezialfall, der schon in I ausführlich behandelt wurde. (Dieser Spezialfall wird im folgenden mit S. F. I bezeichnet.) Außer den oben formulierten Grundannahmen waren dabei folgende spezielle Voraussetzungen gemacht:

1. Die spezifische Stromdichte der in das streuende Medium eintretenden Elektronen hängt nicht von der Eintrittsrichtung ab.
2. Die Elektronen werden an den Begrenzungswänden nicht reflektiert.
3. Alle Zusammenstöße verlaufen ohne Energieverlust.

Diese Voraussetzungen sind bei der Durchführung von Elektronenstoßmethoden im allgemeinen nicht einmal annähernd erfüllt. Die Erfüllung unseres Programms besteht nun darin, daß wir diese dem S. F. I zugrunde liegenden speziellen Annahmen eine nach der anderen fallen lassen und in geeigneter Weise den Einfluß der Eintrittsrichtungsverteilung, der Reflexion und des Auftretens unelastischer Stöße auf den Ablauf des Streuvorganges untersuchen. Der Einfluß der Eintrittsrichtungsverteilung wird in § 2, der Einfluß der Reflexion in § 3 behandelt. In § 5 werden die

allgemeinen Grundlagen für die Behandlung von Streuungsvorgängen gegeben, bei denen unelastische Stöße eine wesentliche Rolle spielen. In § 4 und 6 werden die so gewonnenen Ergebnisse zur Untersuchung bestimmter experimenteller Methoden verwertet. In § 7 wird die Wirkung eines transversalen Magnetfeldes auf den Streuprozeß untersucht. In § 8 wird auf die Bedeutung hingewiesen, die die besonders in § 5 entwickelten Beziehungen für die Untersuchung des Ramaneffektes haben.

§ 2. *Die Abhängigkeit des Streuvorganges von der Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen.* Das Problem, das gemäß des eben entwickelten Programms zunächst behandelt werden soll, müßte in allgemeiner Formulierung etwa so heißen: Wie modifiziert sich der Vorgang der Elektronenstreuung, wenn man im S. F. I die Annahme über die Verteilung der Eintrittsrichtungen fallen läßt und sie durch eine andere Voraussetzung ersetzt?

Für die Anwendung der Streuungstheorie auf experimentelle Methoden genügt es völlig, außer dem S. F. I die Streuung unter der Voraussetzung zu behandeln, daß alle Elektronen senkrecht in das streuende Medium eintreten. Denn alle Streuvorgänge, die in der experimentellen Praxis eine Rolle spielen, lassen sich als Fälle auffassen, die zwischen den beiden Extremen — S. F. I und senkrechter Einfall — liegen; und über die Zwischenstufen gibt die Behandlung der beiden Grenzfälle genügend Auskunft, zumal die Verhältnisse bei den üblichen experimentellen Anordnungen der Annahme „senkrechter Einfall" sehr nahe kommen. Die Bedeutung des Problems sei kurz demonstriert durch einen Hinweis auf die Messungen von Pose*:

Pose läßt Elektronen mit bestimmter Geschwindigkeit in eine von zwei parallelen Platten A und B begrenzte Edelgasschicht eintreten und mißt N_A und N_B, d. h. die Zahl der Elektronen, die, aus der Gasschicht kommend, auf die Platten A und B auftreffen. Er berechnet aus diesen Daten den Wirkungsquerschnitt der Gasatome mit Hilfe der von Hertz aufgestellten Diffusionstheorie. Nun wurde aber in I gezeigt, daß sich die Hertzsche Theorie im wesentlichen auf den gleichen Voraussetzungen aufbaut wie der S. F. I. Auch der Hertzschen Theorie liegt implizit die Annahme zugrunde, daß die spezifische Stromdichte der eintretenden Elektronen wenigstens nahezu von der Richtung unabhängig ist. Im Gegensatz dazu treten aber bei der von Pose benutzten Anordnung — wie Pose selbst bemerkt — fast alle Elektronen senkrecht in das streuende Medium ein.

* H. Pose, ZS. f. Phys. **52**, 428, 1928.

Es sind somit die Voraussetzungen für die Anwendung der Hertzschen Theorie jedenfalls in diesem einen Punkt nicht erfüllt. Der Auswertung der Versuchsresultate müßte also eine Theorie des Streuvorganges zugrunde gelegt werden, bei der der senkrechte Einfall der Elektronen vorausgesetzt wird.

Die Bedeutung, die der Einfluß der Eintrittsrichtungen auf den Streuvorgang für die quantitative Auswertung der Meßergebnisse hat, beschränkt sich natürlich keineswegs auf diesen einen Spezialfall. Nicht nur die Ströme N_A und N_B, auch die Verteilung der Dichte und damit die Verteilung und Zahl der Zusammenstöße und auch andere Größen werden von der Verteilung der Eintrittsrichtungen — unter Umständen sogar sehr erheblich — beeinflußt.

Wie beim S. F. I, so haben wir auch bei der Behandlung des Streuvorganges bei senkrechtem Eintritt der Elektronen zunächst die Integralgleichung für die Streufunktion aufzustellen. Man findet sie auf dem gleichen Wege wie die Gleichung I (8). Sie lautet hier:

$$S(x) = \frac{\sigma N_0}{4\pi} \cdot e^{-\alpha x} + \frac{\sigma}{2} \int_0^a S(u)\, \varkappa(\sigma | x - u |)\, du^*.$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$4\pi S(x) = \sigma \cdot \varrho \cdot v$$

läßt sich die Streufunktion durch die Dichte ersetzen. Es wird

$$\varrho(x) = \frac{N_0}{v} \cdot e^{-\sigma_0^* x} + \frac{\sigma}{2} \int_0^a \varrho(u)\, \varkappa(\sigma | x - u |)\, du.$$

Nun ist aber N_0/v diejenige Dichte, die bei der gegebenen Elektronenemission im Grenzfall des Vakuums zwischen den Platten herrschen würde. Wir führen deshalb zur weiteren Vereinfachung der Gleichung eine reduzierte Dichte $\tilde{\varrho} = \varrho \cdot v/N_0$ in die Gleichung ein und benutzen ferner die reduzierten Längen

$$\xi = \sigma x, \quad \eta = \sigma u, \quad \alpha = \sigma a,$$

dann wird schließlich

$$\tilde{\varrho}(\xi) = e^{-\xi} + \tfrac{1}{2} \int_0^a \varrho(\eta) \cdot \varkappa | \xi - \eta |\, d\eta. \tag{1}$$

Es gelang nicht, die Lösung dieser Integralgleichung in expliziter Form darzustellen. Die Gleichung wurde deshalb für die Parameterwerte $\alpha = 1$,

* Benennung der Größen wie in I.

3, 5 und 8 durch ein numerisches Integrationsverfahren gelöst*. Größere Parameterwerte kommen für die Anwendung der Theorie auf die oben genannten experimentellen Methoden kaum in Frage. Das Ergebnis dieser Rechnung gibt Fig. 1. Aufgetragen ist dort $\tilde{\varrho}$ als Funktion von x (nicht von ξ). Der Variation des Parameters α entspricht also physikalisch in dieser Darstellung eine Variation des Druckes bei festgehaltenem Plattenabstand. Zum Vergleich sind die entsprechenden Dichteverteilungen des

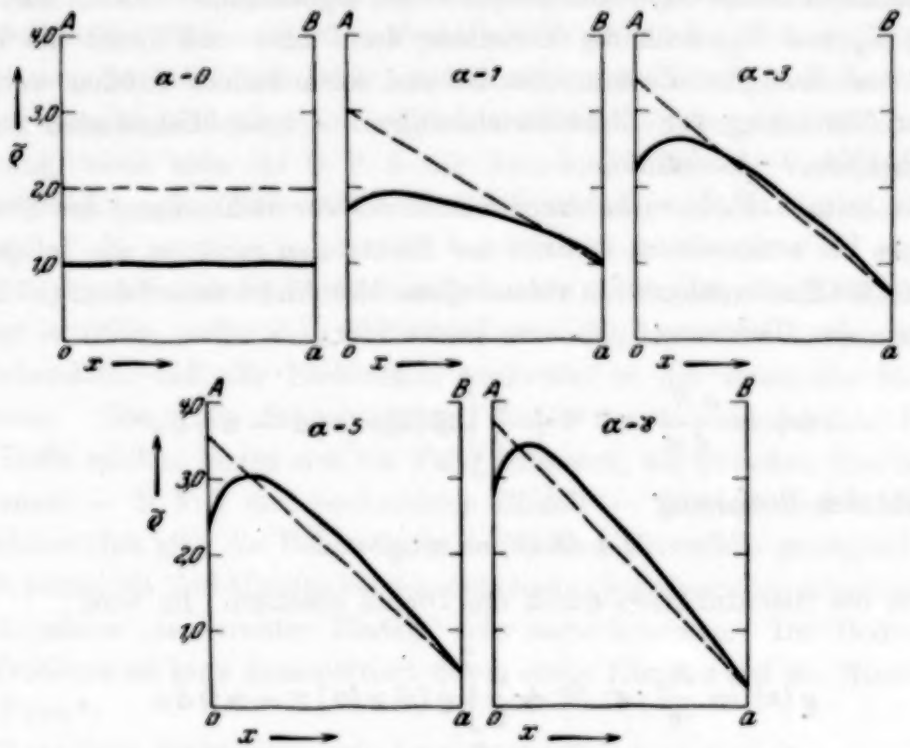


Fig. 1. $\tilde{\varrho}$ als Funktion von x für verschiedene Werte von α.
——— Senkrechter Eintritt der Elektronen
– – – – Eintrittsrichtungsverteilung des S. F. I.

S. F. I ebenfalls eingetragen. Danach läßt sich bei senkrechtem Eintritt der Elektronen die Abhängigkeit der Elektronendichte vom Druck des

* Zur numerischen Lösung wurde die Integralgleichung in üblicher Weise ersetzt durch ein System linearer Gleichungen, die ihrerseits mittels eines Iterationsverfahrens leicht zu lösen waren. Die Fehler, die durch das Annäherungsverfahren bedingt waren, ließen sich abschätzen. Sie betrugen im ungünstigsten Falle einige Prozent, spielen also für die hier gegebene Darstellung keine Rolle. Sie lassen sich überdies bei der Berechnung von N_A und N_B leicht berücksichtigen.

Herrn Pohlhausen und Herrn Schmieden haben wir für eine Reihe guter Ratschläge zu danken, die uns die Durchführung der numerischen Rechnung sehr erleichterten.

streuenden Gases folgendermaßen charakterisieren: Im Gegensatz zum S. F. I, wo die Dichte von A bis B monoton abnimmt, hat die Dichteverteilung bei senkrechtem Eintritt in Nähe der Quellplatte ein Maximum. Während im Grenzfall des Vakuums — also $\sigma = 0$ — die Dichte bei senkrechtem Eintritt nur halb so groß ist wie im S. F. I (gleiches N_0 und v vorausgesetzt!), nähert sich die Dichteverteilung in dem Bereich hinter dem Maximum bei steigendem Druck zunächst rasch der Dichteverteilung des S. F. I und überschreitet sie für höhere Werte. Vor dem Maximum jedoch bleibt sie auch bei höheren Drucken wesentlich kleiner.

Es ist leicht einzusehen, daß dieses vom S. F. I abweichende Verhalten dadurch hervorgerufen wird, daß die eintretenden Elektronen bei senkrechtem Eintritt nicht so lange in der Grenzschicht verweilen, wie beim S. F. I. Erst in tieferen Schichten wird die Gleichheit der Geschwindigkeitsrichtung durch Zusammenstöße gestört und führt zum Anwachsen der Dichte. Daß bei höheren Drucken die Dichte hinter dem Maximum größer ist, als in S. F. I, ist darauf zurückzuführen, daß die Elektronen im Durchschnitt sehr viel tiefer in das Medium eindringen, ehe sie ihre erste Ablenkung erfahren. Aus dem gleichen Grunde ist auch zu erwarten, daß sich das Verhältnis zwischen N_A und N_B im Vergleich zum S. F. I bei gleichem α zugunsten von N_B verschiebt. Es ist [in Analogie zu I, (10)]

$$\left.\begin{aligned} \frac{N_A}{N_0} &= \frac{1}{2}\int_0^\alpha \varkappa_1(\xi)\cdot\tilde{\varrho}(\xi)\,d\xi, \\ \frac{N_B}{N_0} &= e^{-\alpha} + \frac{1}{2}\int_0^\alpha \varkappa_1(\alpha-\xi)\,\tilde{\varrho}(\xi)\,d\xi. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Durchführung der Integration ergibt den Zusammenhang zwischen N_A und N_B einerseits und der reduzierten Schichtdicke α andererseits. Das Ergebnis ist in Fig. 2 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind wieder die entsprechenden Kurven des S. F. I herangezogen. Es zeigt sich, daß — gleiches α vorausgesetzt — bei senkrechtem Eintritt N_A stets kleiner, N_B stets größer ist als im S. F. I. Besonders deutlich muß sich dieser Einfluß der Eintrittsrichtungen in dem Zusammenhang zwischen α und dem Verhältnis N_A/N_B auswirken. Und gerade dieser Zusammenhang muß der Auswertung der Poseschen Messungen zugrunde gelegt werden. Hier darf, wie wir in § 4 sehen werden, der Einfluß der Eintrittsrichtungsverteilung keineswegs vernachlässigt werden.

Eine andere Größe, die bei vielen experimentellen Untersuchungen (z. B. bei Messung optischer Anregungsfunktionen) eine wesentliche Rolle

spielt, ist die Zahl der Stöße zwischen Elektronen und Atomen, die pro Zeiteinheit im streuenden Medium stattfinden. Sowohl Absolutwert als auch Druckabhängigkeit dieser Stoßzahl werden in sehr charakteristischer Weise durch die Verteilung der Eintrittsrichtungen beeinflußt, wie sich leicht aus den in Fig. 1 gegebenen Dichteverteilungen ablesen läßt. Doch sollen diese Zusammenhänge und die sich daraus ergebenden Konsequenzen erst im Zusammenhang mit bestimmten experimentellen Problemen in § 4 behandelt werden.

Fig. 1 zeigt auch deutlich, daß sich der Streuprozeß unter den hier gegebenen Voraussetzungen nicht mit Hilfe der Diffusionsgleichung beschreiben

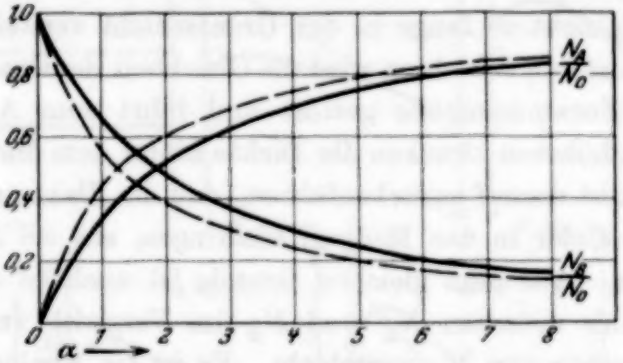


Fig. 2. Die Ströme N_A und N_B als Funktion von α.
——— Senkrechter Einfall
– – – – Eintrittsrichtungsverteilung des S. F. I.

läßt. Denn in dem der Quellplatte benachbarten Raumteil haben „Strom" und Dichteabfall entgegengesetzte Richtung, im Gegensatz zum S. F. I, wo die Dichte in der ganzen streuenden Schicht monoton und nahezu linear abfällt. Daß sich also im S. F. I selbst bei ganz kleinen Dichten die Dichteverteilung bei entsprechenden Grenzbedingungen als Lösung der Diffusionsgleichung darstellen läßt — wie im Anschluß an die Hertzschen Arbeiten in I gezeigt wurde —, ist im wesentlichen auf die dem S. F. I zugrunde liegende spezielle Voraussetzung über die Verteilung der Eintrittsrichtungen zurückzuführen*.

§ 3. *Der Einfluß der Reflexion.* Dem S. F. I lag außer der speziellen Annahme über die Verteilung der Eintrittsrichtungen die Voraussetzung zugrunde, daß die Elektronen an den raumbegrenzenden Flächen nicht

* In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Diffusionsgleichung für die Bewegung der Elektronen im feldfreien streuenden Medium schon vor Hertz von Pidduck abgeleitet wurde, worauf mich der Verfasser freundlicherweise aufmerksam machte. F. B. Pidduck, Proc. London Math. Soc. (2) **15**, 118ff., 1916.

reflektiert werden. Diese Voraussetzung ist bei vielen Anordnungen nicht erfüllt. Wir wollen deshalb jetzt auch diese Voraussetzung fallen lassen und den Einfluß der Reflexion auf den Ablauf des Streuvorganges untersuchen. Abgesehen von den Grundannahmen halten wir jetzt also nur noch an der Voraussetzung fest, daß die Stöße elastisch verlaufen. Doch lassen sich die Ergebnisse der Rechnung später auch leicht auf Diffusionsvorgänge anwenden, bei denen diese Voraussetzung nicht erfüllt ist.

Ist der Reflexionskoeffizient R der Begrenzungsflächen A und B von Null verschieden, so äußert sich das in der Weise, daß von allen Elektronen, die in der Zeiteinheit auf die Begrenzungsfläche auftreffen, ein Bruchteil R wieder in den Raum zurückreflektiert wird. Der Reflexionsvorgang ist jedoch nicht allein durch die Größe des Reflexionskoeffizienten R bestimmt. Es bedarf auch einer Angabe über die Richtungsverteilung der reflektierten Elektronen. Wir wollen annehmen, daß die Elektronen an den Metallflächen völlig diffus reflektiert werden, daß also die spezifische Stromdichte der reflektierten Elektronen von der Reflexionsrichtung nicht abhängt. Das scheint zunächst im Widerspruch zu stehen mit den Beobachtungen von Rupp. Rupp fand, daß Elektronen, die unter einem bestimmten Winkel auf eine Metallfläche auftreffen, nur zum Teil diffus, zum Teil aber regulär reflektiert werden. Eine nähere Betrachtung, die hier übergangen werden soll, zeigt jedoch, daß die Form des Reflexionsgesetzes, das den Rechnungen zugrunde gelegt wird, das Resultat sehr gering beeinflußt, weil, wie in I gezeigt wurde, die spezifische Stromdichte der auftreffenden Elektronen schon bei relativ kleiner reduzierter Schichtdicke für alle Auftreffwinkel von gleicher Größenordnung ist. Die Energieverluste, die ein Teil der Elektronen bei der Reflexion erleidet, sollen zunächst nicht berücksichtigt werden. Sie spielen in dem Geschwindigkeitsbereich, der hauptsächlich für die Anwendung in Frage kommt, keine wesentliche Rolle.

Auf Grundlage dieser Annahmen läßt sich der Einfluß der Reflexion auf den Streuprozeß sehr leicht behandeln. Wir setzen uns zunächst das Ziel, N_A und N_B als Funktion des Parameters α unter der Voraussetzung zu berechnen, daß $R \neq 0$ ist. Die Zahl der Elektronen, die nach Eintritt in das streuende Medium erstmalig die Fläche A oder B erreichen, entspricht den Strömen N_A^0 und N_B^0, die bei irgendwie vorgegebener Verteilung der Eintrittsrichtungen unter der Voraussetzung berechnet sind, daß der Reflexionskoeffizient Null ist. Von diesen Elektronen geht jedoch nur der Bruchteil $1 - R$ in die Platten, während der Rest, $R \cdot N_A^0$ bzw.

$R \cdot N_B^0$, an A und B reflektiert wird, mit der Richtungsverteilung, die dem S. F. I zugrunde lag. Wir nennen nun L_1 den Bruchteil der in ein Medium eintretenden Elektronen, der unter den Verhältnissen, wie sie im S. F. I vorausgesetzt wurden, auf die Eintrittsplatte zurückgestreut wird, L_2 den Bruchteil, der die gegenüberliegende Platte erreicht. Unter Benutzung dieser Bezeichnung erhalten wir für die Zahl der Elektronen, die zum zweiten Male an A bzw. B reflektiert werden,

$$R^2 (L_1 N_A^0 + L_2 N_B^0) \quad \text{und} \quad R^2 (L_1 N_B^0 + L_2 N_A^0).$$

Die entsprechenden Größen für die n-te Reflexion schreiben sich:

$$R^n \Big[\binom{n-1}{0} L_1^{n-1} \cdot N_A^0 + \binom{n-1}{1} L_1^{n-2} L_2 \cdot N_B^0 + \binom{n-1}{2} L_1^{n-3} L_2^2 \cdot N_A^0 + \cdots + \binom{n-1}{n-1} L_2^{n-1} N^0_{\substack{A\ (n\ \text{gerade}) \\ B\ (n\ \text{ungerade})}} \Big],$$

$$R^n \Big[\binom{n-1}{0} L_1^{n-1} \cdot N_B^0 + \binom{n-1}{1} L_1^{n-2} L_2 \cdot N_A^0 + \binom{n-1}{2} L_1^{n-3} L_2^2 \cdot N_B^0 + \cdots + \binom{n-1}{n-1} L_2^{n-1} N^0_{\substack{B\ (n\ \text{gerade}) \\ A\ (n\ \text{ungerade})}} \Big].$$

Summieren wir jetzt alle pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit an A bzw. B reflektierten Elektronen und multiplizieren sie mit $(1 - R)/R$, so erhalten wir N_A bzw. N_B. Am einfachsten gestaltet sich die Summation, wenn wir zunächst $N_A + N_B$ und $N_A - N_B$ berechnen. Denn es ist

$$N_A + N_B = N_0,$$
$$N_A - N_B = (N_A^0 - N_B^0) \cdot \frac{1 - R}{1 - R(L_1 - L_2)}.$$

Also

$$\left.\begin{aligned} N_A &= \frac{N_0}{2} + \frac{N_A^0 - N_B^0}{2} \cdot \frac{1 - R}{1 - R(L_1 - L_2)}, \\ N_B &= \frac{N_0}{2} - \frac{N_A^0 - N_B^0}{2} \cdot \frac{1 - R}{1 - R(L_1 - L_2)}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Für $R = 0$ folgt, wie gefordert werden muß, $N_A = N_A^0$, $N_B = N_B^0$. Im übrigen sieht man den charakteristischen Einfluß der Reflexion am besten an der graphischen Darstellung. In Fig. 3 ist N_A/N_0 und N_B/N_0 für verschiedene Parameterwerte von R als Funktion von α aufgetragen. Vorausgesetzt wird senkrechter Eintritt. Man sieht aus dieser Darstellung folgendes:

Für den Wert der reduzierten Schichtdicke, für den ohne Reflexion $N_A = N_B$ werden würde, hat eine Reflexion gar keinen Einfluß auf die Ströme. Dieser Wert ist — gleichmäßige Streuung vorausgesetzt — jedenfalls kleiner als $\alpha = 2$. Für größere α-Werte wird N_A größer als N_A^0, N_B kleiner als N_B^0. Besonders stark verschiebt sich infolgedessen bei festgehaltenem α das Verhältnis der Ströme N_A/N_B gegen N_A^0/N_B^0. Wie

sich diese Verhältnisse beim Auswerten experimenteller Meßergebnisse auswirken, werden wir in § 4 zeigen.

Auch die Beziehung zwischen der Dichteverteilung und α wird durch das Auftreten einer Reflexion wesentlich beeinflußt. Und da die Dichte die Verteilung und Zahl der Stöße bestimmt, so soll auch die Einwirkung der Reflexion auf die Dichte kurz behandelt werden. Man kann die Gesamtdichte, die sich unter Einfluß der Reflexion einstellt, additiv aus den Anteilen aufbauen, die die n-mal ($n = 0, 1, 2 \ldots \infty$) von den Begrenzungsflächen reflektierten Elektronen liefern. Der Anteil, der $n = 0$ zugeordnet ist, ist die Dichte ϱ^0, die unter der Voraussetzung $R = 0$ errechnet wurde. Der durch die Reflexion bedingte Dichtezusatz ϱ_R wird durch die Elektronen hervorgerufen, für die $n \neq 0$ ist, und läßt sich nach den in I gegebenen

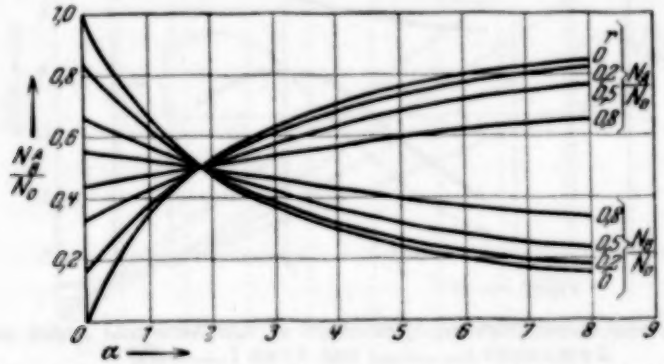


Fig. 3. Die Ströme N_A und N_B als Funktion von α bei verschiedenen Reflexionskoeffizienten R. (In der Figur ist der Reflexionskoeffizient versehentlich mit r bezeichnet.)

Formeln aus der Gesamtzahl der pro Zeiteinheit an der Flächeneinheit von A und B reflektierten Elektronen leicht berechnen. Wir beziehen uns auf die Formel I (19), die eine für diese Zwecke völlig genügende Annäherung gestattet. Als Endresultat der einfachen Rechnung ergibt sich

$$\varrho_r = \frac{2N_0}{v} \cdot \frac{R}{1-R} + \frac{2(N_A^0 - N_B^0)}{v} \cdot \frac{\alpha - 2\xi}{\alpha + \frac{4}{3}} \cdot \frac{R}{1 - R(L_1 - L_2)}. \quad (4)$$

Der erste Term ist leicht zu deuten als der Zuwachs, den die Dichte unter den gegebenen Verhältnissen im Grenzfall des Vakuums erfahren würde. Ist $\alpha \neq 0$, so ist dieser Vakuumzuwachs durch den zweiten Term zu korrigieren, der für $\xi = \alpha/2$, also in der Mitte, stets Null ist und an Punkten, die symmetrisch zur Mitte liegen, entgegengesetzt gleiche Werte hat. Infolgedessen gibt schon der erste Term ein übersichtliches Maß für das Anwachsen der Dichte; betrachten wir die reduzierte Dichte, so ist dies Maß gegeben durch $2R/(1-R)$. Für $R = 0{,}2$ ist z. B. $2R/(1-R) = 0{,}5$. Es werden deshalb die Dichten in dem Druckbereich zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 8$, wie man leicht der Fig. 1 entnimmt, jedenfalls in der Mitte des

Raumes um 30 bis 20% anwachsen. Für größere Reflexionskoeffizienten steigt dann wegen des $1 - R$ im Nenner der Dichtezuwachs sehr rasch an.

§ 4. *Anwendung auf die experimentelle Methodik. a) Zur Auswertung der Poseschen Messungen.* Wie stark die Verteilung der Eintrittsrichtungen und der Einfluß der Reflexion bei der Auswertung quantitativer Messungen eingehen können, läßt sich sehr anschaulich an den Messungen von Pose demonstrieren. Pose läßt Elektronen bestimmter Geschwindigkeit senkrecht in eine von zwei Platten begrenzte Edelgasschicht einfallen und mißt das Verhältnis $N_A : N_B$. Er berechnet aus diesem Verhältnis den spezifischen

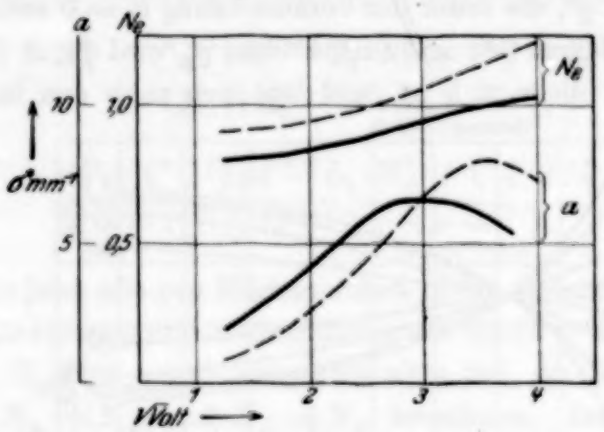


Fig. 4. Der reduzierte Wirkungsquerschnitt σ^* von Neon und Argon nach Ramsauer (– – –) und Pose (———).

Wirkungsquerschnitt nach einer aus der Hertzschen Diffusionstheorie abgeleiteten Formel

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{3}{4}\alpha = \frac{3}{4}\sigma^* \cdot p \cdot a \,\dagger.$$

Die von Pose gemessenen σ^*-Werte zeigten zwar den von Ramsauer gefundenen charakteristischen Gang mit der Geschwindigkeit. Die quantitative Übereinstimmung erscheint jedoch nur bei Neon einigermaßen befriedigend, während bei Argon die Abweichungen von den Ramsauerschen Werten zum Teil recht groß werden. Fig. 4, die der Poseschen Arbeit entnommen ist, gibt den Vergleich zwischen den Werten von Pose und Ramsauer.

Es wurde schon in § 2 darauf hingewiesen, daß die Auswertung der Messungen mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{3}{4}\alpha$$

† Es ist σ^* der auf 1 mm Druck reduzierte Wirkungsquerschnitt, p der Druck in Millimeter Hg und a der Plattenabstand.

in diesem Falle nicht statthaft ist. Wie in I gezeigt wurde, ist die Gültigkeit dieser Beziehung an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Ihr liegt nämlich die Annahme zugrunde, daß die Verteilung der Eintrittsrichtungen den Bedingungen des S. F. I entspricht und daß die Elektronen an A und B nicht reflektiert werden. Beide Voraussetzungen sind bei der Poseschen Anordnung nicht erfüllt. Die Elektronen treten nahezu alle senkrecht zur Platte A in den Raum ein und der Reflexionskoeffizient von Cu ist nach den Messungen von Farnsworth in dem betreffenden Voltbereich mindestens 0,3†. Die Beziehungen zwischen α einerseits, N_A und N_B

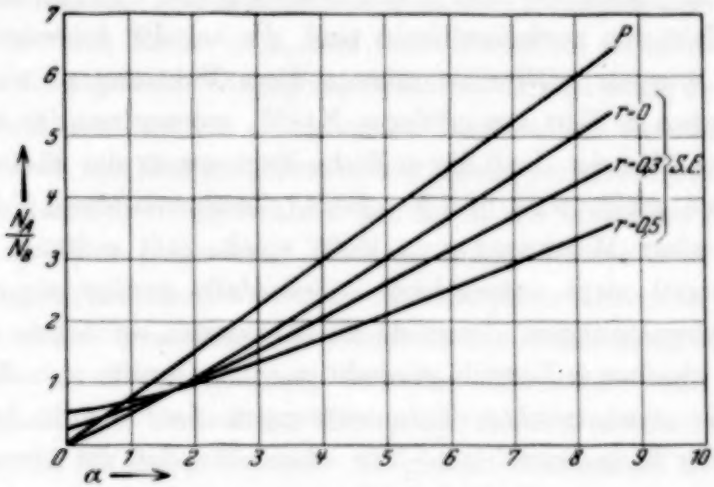


Fig. 5. N_A/N_B als Funktion von α:
P. nach der Hertzschen Diffusionstheorie. S. E. bei senkrechtem Einfall der Elektronen und verschiedenen Reflexionskoeffizienten.

andererseits sind also den in § 3 errechneten Formeln zu entnehmen. Fig. 5 gibt N_A/N_B als Funktion von α bei senkrechtem Einfall der Elektronen für die Parameterwerte $R = 0$, sowie 0,2 und 0,5 und zum Vergleich auch die Gerade, die diese Abhängigkeit nach der Poseschen Formel darstellt. Man sieht sofort, daß einem bestimmten Wert von N_A/N_B bei Berücksichtigung des senkrechten Einfalls und bei Berücksichtigung der Reflexion wesentlich größere α-Werte zugeordnet sind als nach der Poseschen Beziehung. Die Verschiebung der σ^*-Werte ist so groß, daß sie überall über den

† H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **25**, 41, 1925. Nach Farnsworth steigt der Reflexionskoeffizient an den Cu-Platten in dem Voltbereich zwischen 2 und 16 Volt von 0,37 bis 0,55. Die Annahme $R = 0{,}3$ dürfte also zu klein sein. Es soll hier jedoch nur gezeigt werden, in welcher Richtung und um welchen Betrag sich größenordnungsmäßig das Resultat verschiebt. Eine quantitative Auswertung der Poseschen Resultate verbietet sich schon deshalb, weil die Messungen noch durch einige andere Faktoren beeinflußt werden, die im einzelnen nicht genau erfaßbar sind. Aus diesem Grunde hat auch Pose auf quantitative Wertung der Meßergebnisse verzichtet.

Ramsauerschen Werten liegen. Die Poseschen σ^*-Werte sind, wenn man die Meßergebnisse unter diesem Gesichtspunkt auswertet, noch etwa mit dem Faktor 1,4 bis 1,5 zu multiplizieren.

Es zeigt sich also, daß die Abweichungen zwischen den Werten von Pose und Ramsauer fast überall größer werden, obgleich die Art der Auswertung sich fraglos den Versuchsbedingungen besser anpaßt, als die von Pose benutzte Formel. Da die von Ramsauer benutzte Methode sich unmittelbar auf der Definition des Wirkungsquerschnitts aufbaut, ist anzunehmen, daß sie den wahren Wert des Wirkungsquerschnitts gibt und daß die Abweichungen, die sich bei Auswertung der Poseschen Messung ergeben, auf Faktoren zurückzuführen sind, die bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Offenbar müssen diese Faktoren so wirken, daß einem bestimmten α-Wert ein größeres N_A/N_B zuzuordnen ist als in der oben gegebenen Theorie. Daß die endliche Begrenzung der Platten gerade in diesem Sinne wirkt, wird in § 6 gezeigt. Inwieweit diese Fehlerquelle bei den Poseschen Messungen eine Rolle spielt, läßt sich an dem vorliegenden Material nicht entscheiden. Jedenfalls genügt sie nicht zur Deutung der Abweichungen. Denn da die Messungen an Argon und Neon annähernd im gleichen α-Bereich gemacht wurden, mußte sich dieser Verstoß gegen die geometrischen Voraussetzungen der Theorie bei beiden Gasen in gleicher Weise auswirken. Wir sehen aber, daß die Abweichungen bei Argon wenigstens für die kleinen Spannungen viel größer sind als bei Neon und daß sie bei Argon einen ausgesprochenen Gang zeigen, der bei Neon fehlt. Diese Abweichungen müssen deshalb zum Teil jedenfalls durch Einflüsse hervorgerufen werden, die sich bei den beiden Atomarten wesentlich verschieden auswirken.

Nun wurde oben außer der Fiktion der unendlich ausgedehnten Platten aber noch eine wesentlich einschränkende Voraussetzung gemacht: Die Annahme der gleichmäßigen Streuung. Es liegt deshalb nahe, die Abweichungen einem Überwiegen der Rückstreuung zuzuschreiben. Eine derartige Asymmetrie der Streuung würde gerade in dem oben bezeichneten Sinne wirken und kann natürlich bei den einzelnen Atomarten sehr wohl verschieden sein*.

* Auch das Auftreten von Sekundärelektronen kleiner Geschwindigkeit würde das Resultat bei den beiden Gasen ganz verschieden beeinflussen. Während sich diese Elektronen in Neon nicht wesentlich bemerkbar machen würden, würden sich in Argon wegen ihrer sehr viel größeren Weglänge die Auswirkungen der letztgenannten Faktoren zum Teil kompensieren. Da nach Farnsworth schon bei 10 Volt merklich Sekundärelektronen auftreten, so ist das Absinken der Kurve bei Argon unter Umständen darauf zurückzuführen.

b) Über die Druckabhängigkeit der Intensität bei Messung der optischen Anregungsfunktion. Im folgenden soll auf Grund der in § 2 gewonnenen Erkenntnisse eine Frage behandelt werden, die bei der Messung von optischen Anregungsfunktionen eine Rolle spielt. Dazu muß zunächst der Begriff der optischen Anregungsfunktion näher präzisiert werden.

Wenn die Energie der in ein streuendes Medium eintretenden Elektronen so groß ist, daß unelastische Zusammenstöße möglich sind, so wird ein bestimmter, von der Geschwindigkeit abhängiger Bruchteil aller Stöße (der elastischen + der unelastischen) zur Emission einer bestimmten Spektrallinie führen. Dieser Bruchteil ψ ist eine Funktion der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen, und diese Funktion definieren Seeliger, Hanle u. a. als „optische" Anregungsfunktion. Zur Messung dieser optischen Anregungsfunktion werden Elektronen bestimmter Geschwindigkeit in einen feldfreien, mit Gas gefüllten Raum hineingeschossen und die gesamte aus diesem Raum herausgestrahlte Intensität der einzelnen Spektrallinien in geeigneter Weise gemessen. Diese Intensität ist ein Maß für die Zahl der zur Anregung einer bestimmten Spektralfrequenz führenden unelastischen Stöße. Sie wird aufgenommen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Um aus diesem Zusammenhang zwischen Intensität und Elektronengeschwindigkeit den Verlauf der Anregungsfunktion abzuleiten, genügt es, diese Intensität für jeden Voltwert auf gleiche Gesamtzahl der Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen zu beziehen. Natürlich gibt die so gemessene Kurve nur dann den Verlauf der Anregungsfunktion richtig wieder, wenn sich die Atome nicht gegenseitig stören, etwa durch Stöße zweiter Art. Da diese Störungen mit wachsendem Druck sehr rasch zunehmen, wurde der Zusammenhang zwischen Intensität und Druck mehrfach experimentell untersucht. Diesen Untersuchungen lag die Annahme zugrunde, daß Abweichungen von der Proportionalität zwischen Intensität und Druck als Kriterium für das Auftreten derartiger Störungen zu werten seien. Auf Grund der in § 2 gewonnenen Ergebnisse läßt sich jedoch — im Gegensatz zu dieser Auffassung — zeigen, daß auch dann, wenn Störungen zwischen den Atomen keine Rolle spielen, eine Proportionalität zwischen Druck und Intensität keineswegs immer zu erwarten ist. Wir beziehen uns dabei auf die Anordnung von Hanle*, weil dort die Versuchsbedingungen am besten definiert sind.

Hanles Versuchsanordnung ist im Prinzip der Poseschen Anordnung sehr ähnlich. Der feldfreie Raum wird auch hier begrenzt durch zwei kreis-

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.

runde Platten; auch hier treten die Elektronen nahezu senkrecht durch ein Loch der unteren Platte in den Raum ein. Wir können deshalb die Ansätze des § 2 unmittelbar auf die Hanlesche Anordnung übertragen. Da es hier nur auf eine qualitative Behandlung der Verhältnisse ankommt, machen wir die Annahme, daß die Ausbeute an unelastischen Stößen sehr klein ist. Dann wird die Dichte der Elektronen, die noch ihre volle Energie haben, nahezu der Verteilung bei nur elastischen Stößen entsprechen*. Und die Zahl aller pro Zeiteinheit in dem Raum zwischen den beiden Platten stattfindenden Stöße ist, wenn man sie auf gleiche Zahl der eintretenden Elektronen bezieht, gegeben durch das Integral

$$\frac{\sigma}{N_0}\int_0^a \varrho(x)\cdot v\cdot dx,$$

oder, wenn wir die reduzierte Dichte einführen, durch

$$\sigma\int_0^a \tilde{\varrho}(x)\cdot dx.$$

Ein bestimmter, nur von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen abhängiger Bruchteil ψ dieser Stöße führt zur Emission der beobachteten Spektrallinie. Die beobachtete Intensität ist also proportional zu

$$\psi\cdot\sigma\int_0^a \tilde{\varrho}(x)\,dx.$$

Da σ proportional zum Druck ist, kann die Intensität nur dann zum Druck proportional sein, wenn das Integral $\int_0^a \tilde{\varrho}(x)\,dx$ vom Druck oder, was auf das gleiche herauskommt, von α unabhängig ist. Das ist jedoch unter den hier gegebenen Verhältnissen (senkrechter Einfall der Elektronen!) keineswegs der Fall. Die Abhängigkeit des Integrals von α wird in Fig. 6** gegeben. Man gewinnt sie leicht durch Integration der Kurven in Fig. 1. Fig. 6 zeigt, daß der Wert dieses Integrals von einem Anfangswert bei $\alpha = 0$, der der Vakuumdichte entspricht, zunächst steil, dann langsamer ansteigt. Bei $\alpha = 4$ übersteigt der Wert des Integrals den Anfangswert schon um das Doppelte. Aus einfachen allgemeinen Überlegungen folgt ferner, daß das Integral den Wert, den es bei $\alpha = 8$ erreicht hat, für höhere α-Werte nicht mehr wesentlich überschreitet. Aus dem Verhalten dieses Integrals

* Daß diese Annahme unter den Verhältnissen, mit denen Hanle arbeitet, auch quantitativ berechtigt ist, läßt sich erst in § 6 zeigen.

** a wurde zur Auswertung gleich 1 gesetzt.

folgt aber, daß die Intensität auch bei Abwesenheit inneratomarer Störungen nicht zum Druck proportional ist, sondern schneller ansteigt. Wächst z. B. α von 0,1 bis 1 — d. i. etwa der Bereich, in dem Hanle arbeitet —, so wird die Intensität nicht um das Zehnfache, sondern um das 14- bis 15fache ansteigen. Hanle fand nun tatsächlich bei mehreren von ihm untersuchten Spektrallinien eine Druckabhängigkeit in diesem Sinne. Ob diese von Hanle beobachteten Abweichungen von der Proportionalität nur als Folge des Streuprozesses aufzufassen sind, oder auch durch Störungsvorgänge mitbedingt werden, läßt sich natürlich nur experimentell entscheiden durch die Untersuchung der Druckabhängigkeit mehrerer geeigneter Spektrallinien. Aus dem oben Gesagten läßt sich lediglich folgern, daß eine derartige Proportionalität schon infolge der Streuung der Elektronen an den Gasatomen nicht zu erwarten ist. Diese Verhältnisse sind lediglich eine Folge der senkrechten Eintrittsrichtung. Für die Eintrittsrichtungsverteilung, die dem S. F. I zugrunde gelegt wurde, ist das Integral nicht von α abhängig. Der Wert des Integrals wird in diesem Falle durch die in Fig. 6 punktiert eingezeichnete Linie gegeben.

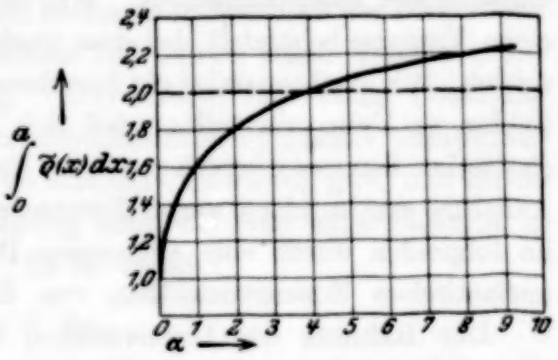


Fig. 6. $\int_0^a \tilde{\varrho}(x)\,dx$ als Funktion von α.

——— Senkrechter Einfall
– – – – Eintrittsrichtungsverteilung des S. F. I.

c) Erhöhung der Stoßzahl durch Zusatz eines Fremdgases. Wir gehen im folgenden von der Fragestellung aus: Inwieweit ist es möglich, im Stoßraum einer Elektronenstoßanordnung die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Atomen eines Gases G_{I}, dessen Druck nur sehr niedrig ist, durch Zusatz eines Fremdgases G_{II} zu erhöhen?

Es sei σ_{I} der Wirkungsquerschnitt von G_{I} und σ_{II} der Wirkungsquerschnitt von G_{II}. Die Zahl der Stöße zwischen G_{I}-Atomen und Elektronen wird unter allen Umständen gegeben sein durch

$$\sigma_{\mathrm{I}} \int_0^a \tilde{\varrho}\,(x)\,dx.$$

Durch den Zusatz des Fremdgases G_{II} wird die Zahl der Zusammenstöße also nur insoweit beeinflußt, als $\int_0^a \tilde{\varrho}\,(x)\,dx$ durch diesen Zusatz geändert

wird. Fig. 6 zeigt, daß dieses Integral bei senkrechtem Einfall der Elektronen unter Druckerhöhung auf etwa das Doppelte der Vakuumdichte gebracht werden kann. Bei allerseits endlich begrenzten Räumen werden die Verhältnisse noch ungünstiger. Es ist also durch Zusatz eines Fremdgases eine wesentliche Erhöhung der Stoßzahl nicht zu erreichen; die Verteilung der Stöße im Raum verschiebt sich dagegen in stärkerem Maße. Ob die Stöße im Gas G_{I} elastisch oder unelastisch verlaufen, ist natürlich wegen der geringen Häufigkeit dieser Stöße völlig unwesentlich, wenn nur die Stöße G_{II} alle elastisch verlaufen.

§ 5. *Allgemeine Grundlagen zur Behandlung von Streuvorgängen mit unelastischen Zusammenstößen.* Wir haben schon im letzten Paragraphen einen Vorgang behandelt, bei dem unelastische Zusammenstöße eine Rolle spielen. Wir machten dabei die Annahme, daß die Ausbeute an unelastischen Stößen so klein sein sollte, daß sich die Elektronendichte wie bei rein elastischer Streuung berechnen ließ. Es wird sich jedoch zeigen, daß diese Annahme nur in relativ engen Grenzen zulässig ist. Wir wollen uns deshalb im folgenden durch eine allgemeine Behandlung der Streuvorgänge mit unelastischen Zusammenstößen von dieser Voraussetzung frei machen.

Der Rahmen der Untersuchung ist wieder gegeben durch die in der Einleitung präzisierten Grundannahmen. Wir wollen jedoch außerdem voraussetzen, daß alle Elektronen senkrecht in das Medium eintreten und daß an den Begrenzungsflächen keine Reflexion stattfindet. Die Behandlung anderer Eintrittsrichtungsverteilungen und die Einbeziehung der Reflexion würden nichts wesentlich Neues bringen, nachdem die charakteristische Auswirkung dieser beiden Faktoren schon in § 2 und § 3 ausführlich behandelt wurde. Und überdies ist der senkrechte Eintritt der Elektronen bei fast allen Anordnungen nahezu realisiert. Die Voltgeschwindigkeit der Elektronen liege zunächst zwischen der ersten und zweiten Anregungsspannung des Gases. Dann ist für die Elektronen nur eine Möglichkeit des Energieverlustes gegeben, nämlich Abgabe der kleinsten Anregungsenergie. Es gibt infolgedessen im streuenden Medium zwei Sorten von Elektronen, solche, die nur elastische Zusammenstöße erlebt haben und infolgedessen noch ihre volle Energie besitzen, und solche, die die zur Anregung des untersten Terms erforderliche Energie verloren haben und somit unelastischer Stöße nicht mehr fähig sind. Jeder dieser beiden Elektronensorten können wir eine Streufunktion, eine Dichte, eine spezifische Stromdichte und eine Geschwindigkeit zuordnen. Wir unterscheiden die den beiden Elektronensorten jeweils zugeordneten Größen durch die Indizes 0 und 1 (0 = Elektronen ohne Energieverlust, 1 = Elektronen mit

Energieverlust). Eine nähere Erläuterung bedarf hier lediglich der Begriff des Wirkungsquerschnitts und der Größe, die uns die Ausbeute an unelastischen Stößen beschreibt. Die Intensität J eines Elektronenstrahls erfährt auch hier beim senkrechten Durchgang durch eine Schicht von der Dicke dl eine Schwächung um den Betrag

$$dJ = -\sigma \cdot J \cdot dl.$$

Wir können also auch hier jeder der beiden Elektronensorten eine durch diese Gleichung definierte Größe σ_0 bzw. σ_1 zuordnen, die dem Ramsauerschen Wirkungsquerschnitt entspricht. Die Ursache der Schwächung ist jedoch nur bei den 1-Elektronen reine Streuung ohne Energieverlust. Bei den 0-Elektronen dagegen wird nur ein bestimmter Bruchteil der Elektronen ohne Energieverlust gestreut, der andere Teil erfährt einen Energieverlust von Größe der Anregungsspannung. Um diesem Tatbestand Rechnung zu tragen, haben wir den Gesamtstreukoeffizienten σ_0 additiv zusammenzusetzen aus einem Anteil σ_{e_0}, der die elastische Streuung gibt, und einem Anteil $\sigma_{u_0 \to 1}$, der den Teil der Streuung mißt, bei dem ein 0-Elektron in ein 1-Elektron umgewandelt wird. Es ist somit

$$\sigma_0 = \sigma_{e_0} + \sigma_{u_0 \to 1}.$$

Die Beziehung zwischen Dichte und spezifischer Stromstärke bleibt die gleiche wie bei völlig elastischer Streuung. Es ist also (siehe I, 1)

$$\varrho_0 = \frac{1}{v_0} \int k_0 \, d\omega \quad \text{und} \quad \varrho_1 = \frac{1}{v_1} \int k_1 \, d\omega.$$

Der Zusammenhang zwischen der Streufunktion und der spezifischen Stromdichte modifiziert sich jedoch wesentlich. Von den 0-Elektronen, die in einem Volumenelement $d\tau$ mit Atomen zusammenstoßen, tritt in der Streustrahlung dieses Volumenelements nur der Bruchteil σ_{e_0} als 0-Elektronen auf, während der Rest sich infolge des Stoßes in 1-Elektronen verwandelt hat und demzufolge der 1-Elektronenstreuung zuzurechnen ist. Es muß also heißen:

$$\begin{aligned} 4\pi S_0(x) &= \sigma_{e_0} \cdot \int k_0 \cdot d\omega, \\ 4\pi S_1(x) &= \sigma_1 \int k_1 \, d\omega + \sigma_{u_0 \to 1} \int k_0 \, d\omega. \end{aligned} \tag{5}$$

Daraus ergibt sich als Zusammenhang zwischen Dichte und Streustrahlung:

$$\begin{aligned} 4\pi S_0(x) &= \sigma_{e_0} \cdot \varrho_0 \cdot v_0, \\ 4\pi S_1(x) &= \varrho_1 \cdot \sigma_1 \cdot v_1 + \sigma_{u_0 \to 1} \varrho_0 v_0. \end{aligned} \tag{6}$$

Die spezifischen Stromdichten an jedem Punkt des Raumes und somit auch die Ströme N_A und N_B ergeben sich für jede der beiden Elektronen-

sorten durch genau die gleiche Integration wie bei dem elastischen Problem. Wo dort σ steht, ist jetzt σ_0 bzw. σ_1 zu setzen. Jede der Streufunktionen ist wieder durch eine Integralgleichung gegeben, die man leicht gewinnt, wenn man die aus einem Volumenelement herausgestreuten Elektronen durch die hereingestrahlten ausdrückt. Man findet dann:

$$\begin{aligned} S_0(x) &= \frac{\sigma_{e_0} \cdot N_0 \cdot e^{-\sigma_0 x}}{4\pi} + \frac{\sigma_{e_0}}{2} \int_0^a S_0(u) \varkappa(\sigma_0 |x-u|)\, du, \\ S_1(x) &= \frac{\sigma_{u_0 \to 1}}{\sigma_{e_0}} S_0(x) + \frac{\sigma_1}{2} \int_0^a S_1(u) \cdot \varkappa(\sigma_1 |x-u|)\, du. \end{aligned} \tag{7}$$

Ist die Elektronengeschwindigkeit so bemessen, daß zwar mehrere — etwa n — Energieniveaus angeregt werden können, daß jedoch die dem Elektron verbleibenden Restenergien einen zweiten unelastischen Stoß ausschließen, so haben wir $n+1$ Elektronensorten. Es ist dann zu setzen:

$$\sigma_0 = \sigma_{e_0} + \sum_1^n \sigma_{u_0 \to i},$$

wo $\sigma_{u_0 \to i}$ den Anteil der Streuung bemißt, bei dem ein 0-Elektron in ein i-Elektron umgewandelt wird. Auch hier ist natürlich jeder der Elektronensorten Streufunktion, Dichte usw. zuzuordnen. Für die 0-Elektronen bleibt die Integralgleichung wie im Falle $n = 1$. Für jede der anderen Elektronensorten gilt

$$S_i(x) = \frac{\sigma_{u_0 \to i}}{\sigma_{e_0}} S_0(x) + \frac{\sigma_i}{2} \int_0^a S_i(u) \cdot \varkappa(\sigma_i |x-u|)\, du. \tag{8}$$

Ebenso einfach lassen sich die Ansätze ausbauen für den Fall, daß die Elektronen mehrere unelastische Zusammenstöße nacheinander betätigen können. Prinzipiell neues bringt jedoch diese Erweiterung nicht.

Für die Anwendungen interessiert vor allen Dingen die Verteilung der unelastischen Zusammenstöße. Die Zahl der pro Zeiteinheit im Volumenelement $d\tau$ stattfindenden unelastischen Zusammenstöße ist natürlich gleich der Zahl der in diesem Volumenelement neu erzeugten i-Elektronen ($i = 1, 2 \ldots n$). Sie ist deshalb gleich

$$d\tau \cdot \sigma_{u_0} \cdot \int k_0 \cdot d\omega, \text{ wo } \sigma_{u_0} = \sum_1^n \sigma_{u_0 \to i}.$$

Die Zahl der unelastischen Zusammenstöße, bezogen auf die Raumeinheit, ist somit

$$\frac{\sigma_{u_0}}{\sigma_{e_0}} \cdot 4\pi S_0(x) = \sigma_{u_0} \cdot \varrho_0 \cdot v_0.$$

Es interessiert deshalb in erster Linie die Streufunktion bzw. die Dichte der 0-Elektronen, also die Lösung der ersten Integralgleichung. Führen wir wieder statt der Streufunktion die reduzierte Dichte ein und machen

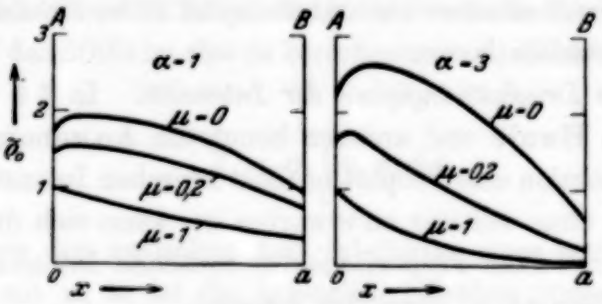


Fig. 7. $\tilde{\varrho}$ als Funktion von x für $\alpha = 1$ und $\alpha = 3$ und verschiedene Ausbeutefaktoren.

wir Gebrauch von den reduzierten Längen $\xi = \sigma_0 x$, $\eta = \sigma_0 u$ und $\alpha = \sigma_0 a$, so wird

$$\tilde{\varrho}_0(\xi) = e^{-\xi} + \frac{1}{2}\frac{\sigma_{e_0}}{\sigma_0}\int_0^{\alpha} \tilde{\varrho}_0(\eta)\varkappa|\xi - \eta| \cdot d\eta. \tag{9}$$

Das Verhältnis σ_{e_0}/σ_0 ist der Bruchteil der Stöße, die elastisch verlaufen. Wir wollen im folgenden als elektrischen Ausbeutefaktor μ den Bruchteil der Stöße einführen, der unelastisch verläuft*. Es gilt dann:

$$\frac{\sigma_{e_0}}{\sigma_0} = 1 - \mu.$$

Eine explizite Lösung der Integralgleichung ließ sich ebensowenig geben wie im Falle rein elastischer Streuung. Um eine Übersicht über die quantitativen Verhältnisse zu gewinnen, wurde auch hier für verschiedene Fälle eine numerische Lösung errechnet. Die Fig. 7** zeigt den Verlauf von $\tilde{\varrho}$ für $\alpha = 1$ und $\alpha = 3$ bei verschiedenen Parameterwerten von μ. Charakteristisch ist, daß die Verminderung der 0-Elektronendichte, die infolge

* μ mißt dann, falls mehrere Energieniveaus angeregt werden können, die Gesamtausbeute, nicht den Anteil der Ausbeute, der einem bestimmten Niveau zugeordnet ist.

** In Fig. 7 ist $\tilde{\varrho}$ wie in Fig. 1 als Funktion von x, nicht von ξ gegeben.

der unelastischen Stöße bei einem bestimmten Ausbeutefaktor eintritt, sehr rasch mit dem Druck zunimmt. Bei $\mu = 0{,}2$ tritt schon bei $\alpha = 1$ eine Verminderung der Dichte um 20 bis 30%, bei $\alpha = 3$ sogar um über 50% ein. Für $\mu = 1$ ist $\tilde{\varrho}$ selbstverständlich gleich $e^{-\sigma_0 x}$.

§ 6. *Weitere Anwendungen auf die experimentelle Methodik.* Im folgenden soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie stark die in § 5 formal behandelten Zusammenhänge bei der quantitativen Auswertung experimenteller Messungen eingehen. Wir beschränken uns hier nur auf einige möglichst einfache, besonders charakteristische Fälle, die sich ohne weitere Rechnungen übersehen lassen.

a) Nochmals Druckabhängigkeit der Intensität. In § 4 wurde gezeigt, daß bei der von Hanle und anderen benutzten Anordnung zur Messung der Anregungsfunktion eine Proportionalität zwischen Intensität und Druck auch dann nicht ohne weiteres zu erwarten ist, wenn sich die Atome nicht gegenseitig stören. Eine Proportionalität zwischen Intensität und Druck kann nur dann herrschen, wenn das Integral

$$\int_0^a \tilde{\varrho}\,(x)\,dx$$

vom Druck, also von α unabhängig ist. Dabei ist $\tilde{\varrho}$ die reduzierte Dichte der 0-Elektronen. In § 4 wurde angenommen, daß die Ausbeute an unelastischen Stößen — also μ — so klein ist, daß man $\tilde{\varrho}\,(x)$ durch die unter Voraussetzung nur elastischer Stöße gefundene Dichte $\tilde{\varrho}\,(x)$ ersetzen darf. Wir können jetzt kontrollieren, inwieweit es in dem bei Hanle vorliegenden Falle erlaubt ist, die Dichteverminderung zu vernachlässigen, die durch das Auftreten unelastischer Zusammenstöße bedingt ist. Bei den Messungen von Hanle liegt α in dem Bereich zwischen 0,1 und 1. Außerdem hat He sicher auch einen elektrischen Ausbeutefaktor, der wesentlich kleiner ist als 0,2. Fig. 7 läßt erkennen, daß unter diesen Verhältnissen der Einfluß der unelastischen Stöße auf die Dichte tatsächlich klein ist. Natürlich würde sich auch dann, wenn $\tilde{\varrho}_0(x)$ nicht mehr durch $\tilde{\varrho}\,(x)$ zu ersetzen ist, keine einfache Proportionalität mit dem Druck ergeben; aber die in § 4 abgeleitete Beziehung würde sich wesentlich modifizieren.

b) Einige prinzipielle Bemerkungen zur Messung der optischen Anregungsfunktion. Bei allen Messungen der optischen Anregungsfunktion wird die in einem feldfreien Raum durch die Elektronenstöße angeregte Emission bestimmter Spektrallinien als Funktion der Elektronengeschwindigkeit gemessen. Damit diese Funktion den Verlauf der Anregungsfunktion

richtig wiedergibt, muß die Intensität für jeden Voltwert auf gleiche Gesamtzahl der Zusammenstöße reduziert werden. Das geschieht bei Hanle, indem die Intensität reduziert wird auf gleiche Zahl der auf den Auffänger B auftreffenden Elektronen. Wir wollen im folgenden zeigen, daß infolge dieser Reduktionsmethode gar nicht der optische Ausbeutefaktor, sondern eine andere Größe gemessen wird, deren Voltabhängigkeit im allgemeinen keineswegs mit der von Hanle definierten Anregungsfunktion identisch ist.

Für die Anregung bestimmter Spektrallinien kommen natürlich nur Stöße von Elektronen in Frage, die noch ihre volle Energie besitzen. Die Gesamtzahl Z der Stöße ist also zu berechnen aus der Dichte der 0-Elektronen. Es ist somit

$$Z = \sigma_0 \int_0^a v_0 \varrho_0 \, dx.$$

Bezeichnen wir den optischen Ausbeutefaktor einer bestimmten Spektrallinie wieder mit ψ, so ist die Intensität offenbar proportional zu

$$\psi \cdot \sigma_0 \cdot \int_0^a v_0 \varrho_0 \, dx.$$

Diese Größe ist, wenn man nach Hanle verfährt, durch N_B zu dividieren. Gemessen wird also nach diesem Verfahren nicht die Funktion $\psi(V)$ — das würde die von Hanle definierte Anregungsfunktion sein —, sondern gemessen wird die Größe

$$\frac{N_0}{N_B} \cdot \psi \cdot \sigma_0 \cdot \int_0^a \tilde{\varrho}_0 \, dx$$

als Funktion von V. Diese Funktion ist mit der Anregungsfunktion keineswegs identisch; denn nicht nur ψ, sondern auch die drei Faktoren σ_0, $\int_0^a \tilde{\varrho}_0 dx$ und N_0/N_B hängen im allgemeinen von der Elektronengeschwindigkeit ab.

Daß der Wirkungsquerschnitt fast aller Atome gegen Elektronen sehr stark von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt, zeigen die Messungen Ramsauers und seiner Schüler. Bei He liegen Messungen des Wirkungsquerschnitts bis 50 Volt vor. Sie zeigen, daß der Wirkungsquerschnitt in dem Bereich zwischen der Anregungsspannung und 50 Volt ständig abnimmt; der Wirkungsquerschnitt für 50 Volt ist nur noch das 0,65fache des Wertes, der der Anregungsspannung von He zugeordnet ist.

Das Integral $\int_0^a \tilde{\varrho}_0 dx$ hängt bei gegebenem a von zwei Faktoren ab: dem Wirkungsquerschnitt σ_0 und dem elektrischen Ausbeutefaktor μ. Und da auch μ von der Spannung abhängt, so bedingen beide Faktoren eine Spannungsabhängigkeit des Integrals, die in Fällen, wo μ große Werte annimmt, sehr schwer zu übersehen ist. Bei He ist μ aller Wahrscheinlichkeit nach sehr klein. Hier ist die Spannungsabhängigkeit also im wesentlichen durch σ_0, oder, da a ja konstant ist, durch die reduzierte Schichtdicke α bedingt. Schon in § 4 (Fig. 6) wurde gezeigt, daß $\int_0^a \tilde{\varrho}_0 dx$ gerade in einem bestimmten Bereich kleiner Drucke gegen Änderung von α ziemlich empfindlich sein kann. Und auch der dritte Faktor N_0/N_B ist von der Spannung abhängig, weil er von σ_0 abhängt.

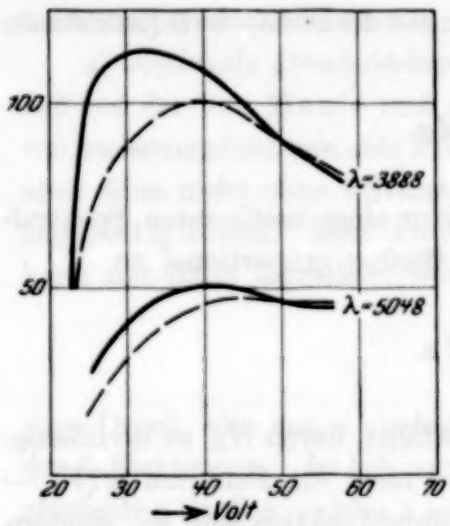


Fig. 8. Anregungsfunktionen nach Hanle vor (——) und nach (– – –) Berücksichtigung der Geschwindigkeitsabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts.

Die Ordinaten der gemessenen Kurven sind somit im Prinzip um das Produkt dieser Faktoren gegen die eigentliche Anregungsfunktion verzerrt. Und es ist zu beachten, daß alle drei Faktoren in gleicher Richtung wirken; denn wenn σ_0 kleiner wird, wird auch $\int_0^a \tilde{\varrho}_0 dx$ und N_0/N_B kleiner. Die Verzerrung, die der Spannungsabhängigkeit der beiden letzten Faktoren entspricht, kann durch extrem kleine Drucke unschädlich gemacht werden; unter den Verhältnissen, bei denen Hanle mißt, fallen sie wohl noch in die Fehlergrenze, die Hanle auf 10 bis 20% bemißt. Dafür spricht auch, daß Hanle bei der Druckvariation um das Fünffache (von 0,01 bis 0,05 mm Hg) keine Druckabhängigkeit des Funktionsverlaufs fand. Dagegen macht sich die Verzerrung durch die Spannungsabhängigkeit des Faktors σ_0 natürlich bei jedem Druck in gleicher Weise geltend. Um diesen Faktor sind also die Hanleschen Kurven auf jeden Fall zu korrigieren. Um zu zeigen, daß die Verzerrung nicht unerheblich ist, nehmen wir als Beispiel für eine derartige Korrektion die in Fig. 5 bzw. Fig. 10 der Hanleschen Arbeit gegebenen Kurven für $\lambda = 5048$ und für $\lambda = 3888$ (Fig. 8). Der Maßstab in Fig. 8 ist so gewählt, daß sich für 50 Volt der gleiche Wert

ergibt. Es zeigt sich für 3888 außer der Verzerrung des Anstiegs eine nicht unerhebliche Verschiebung des Maximums, während bei 5048 das an und für sich schon kleine Maximum völlig verschwindet. Es sei ausdrücklich betont, daß diese durch σ_0 verursachte Verzerrung natürlich völlig unabhängig von Voraussetzungen über die Form der Winkelverteilung bei der Streuung und die Form des feldfreien Raumes ist.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Messungen, die Elenbaas* vor kurzem veröffentlicht hat. Elenbaas mißt ebenfalls die Anregungsfunktion von He-Linien. Er benutzt als feldfreien Raum einen Zylinder, dessen Durchmesser wesentlich kleiner ist als die Höhe und durch dessen Bodenflächen die Elektronen eintreten. Seine Anordnung unterscheidet sich in einem Punkte prinzipiell von Hanles Methode. Bei dem von Hanle benutzten Verfahren wird vorausgesetzt, daß von der Gesamtemission *jedes* Volumenelements der Lichtquelle stets der *gleiche* Bruchteil zur Messung verwendet wird. Um diese Forderung möglichst zu realisieren, bildet Hanle seinen Elektronenstrahl *unscharf* auf dem Spalt ab. Elenbaas dagegen entwirft auf den Spalt seines Spektralapparates das scharfe Bild einer ganz bestimmten eng begrenzten Stelle seines feldfreien Raumes. Er hält während der Variation der Spannung den Strom konstant. Hier wird also die Voltabhängigkeit der Größe

$$\psi \cdot \sigma_0 \cdot \tilde{\varrho}_0$$

gemessen, wo $\tilde{\varrho}_0$ die reduzierte Dichte** an der auf dem Spalt abgebildeten Stelle des feldfreien Raumes ist. Statt des Integrals über die Dichte tritt hier die Dichte selbst auf. Es wird also auch hier eine Kurve gemessen, die gegen die Anregungsfunktion verzerrt ist, weil σ_0 von der Elektronengeschwindigkeit und $\tilde{\varrho}_0$ wieder von σ_0 abhängt. Wegen der Zylinderform des Streuraumes ist aber über die Verzerrung, die durch die Spannungsabhängigkeit der Dichte bedingt wird, keine genauere Aussage zu machen. Unter den Verhältnissen, unter denen Elenbaas arbeitet, wird sie wahrscheinlich nur klein sein***.

c) *Über das Verfahren von Ornstein und Elenbaas zur optischen Messung des Wirkungsquerschnitts.* Im Anschluß an die Untersuchungen von Elenbaas haben Ornstein und Elenbaas**** ein Verfahren ausgearbeitet,

---

* W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **59**, 289, 1930.

** Und zwar in der übertragenen Bedeutung (s. § 1).

*** Die Kurven von Hanle und Elenbaas sind leider nicht miteinander zu vergleichen, da letztere offenkundig durch Faktoren beeinflußt sind, die bei Hanle fehlen.

**** H. S. Ornstein, und W. Elenbaas ZS. f. Phys. **59**, 306, 1930.

dessen Ziel eine optische Messung des Wirkungsquerschnitts ist. Sie lassen durch die Bodenfläche eines zylinderförmigen feldfreien Raumes Elektronen bestimmter Geschwindigkeit eintreten und messen den Verlauf der Intensität der durch die unelastischen Stöße hervorgerufenen Emission von der Eintrittsfläche bis zur Endfläche. Sie erwarten, daß sich die örtliche Änderung der Intensität beschreiben läßt durch die Formel $J = J_0 \cdot e^{-x/\lambda}$, wo x die Entfernung des beobachteten Punktes von der Grundfläche und J_0 die Intensität an der Grundfläche ist. Dieser Erwartung liegt offenbar die Annahme zugrunde, daß jedes der senkrecht zur Grundfläche eintretenden Elektronen, nachdem es überhaupt einen unelastischen oder elastischen Zusammenstoß erlitten hat, aus dem Raum verschwindet, also in die Begrenzungsflächen geht. Diese Annahme führt aber nicht zu einer Darstellung des beobachteten Intensitätsverlauf. Ornstein und Elenbaas erweitern sie deshalb durch die Zusatzannahme, daß die Elektronen, die die Rückwand erreichen, dort senkrecht reflektiert werden. Sie überlagern also dem von der Eintrittswand kommenden Elektronenstrom einen Strom gerade entgegengesetzter Richtung, der scheinbar von der Rückwand ausgeht, und kommen so zu einer Darstellung des Intensitätsverlaufs, der gegeben wird durch

$$J = J_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} + R \cdot J_0 \cdot e^{-\frac{a}{\lambda}} \cdot e^{-\frac{(a-x)}{\lambda}},$$

wo a die Länge des Zylinders und R der Reflexionskoeffizient des Wandmaterials — Nickel — ist. Den Wert für R entnehmen die Verfasser einer im Handbuch für Experimentalphysik* mitgeteilten Kurve, die Farnsworth** gemessen hat. Sie setzten demgemäß für 30 Volt-Elektronen $R = 0{,}5$, für 76 Volt-Elektronen $R = 0{,}8$. Mit Hilfe dieser Annahmen läßt sich der beobachtete Intensitätsverlauf tatsächlich darstellen. Es wird dann λ und daraus der Wirkungsquerschnitt berechnet. Statt des von Ramsauer bei 30 Volt gefundenen Wertes von 9 cm^{-1} finden sie 14,3 cm^{-1}.

Die große Differenz zwischen diesen beiden Werten macht eine Prüfung der Annahmen nötig, auf denen Ornstein und Elenbaas die Auswertung ihrer Resultate aufbauen. Der Zylinder, der den feldfreien Raum umgrenzte, war in einem Falle 15 mm, bei einer zweiten Anordnung 35 mm lang. Der Druck betrug stets 0,1 mm. Gemessen wurde im ersten Falle mit 30 Volt- und 76 Volt-Elektronen, im zweiten Falle scheinbar nur mit 30 Volt-Elektronen. Die Weglänge im He von 0,1 mm Druck beträgt für 30 Volt-Elektronen etwa 11 mm, für 76 Volt-Elektronen etwa 15 mm.

* Wien-Harms, Handb. f. Experimentalphys. **14**, 363, 1927.
** H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **20**, 358, 1922.

Die Länge des Zylinders faßte somit je nach den Bedingungen eine bis drei Weglängen und auch der Durchmesser des Zylinders war von der Größenordnung einer Weglänge. Bei diesen Abmessungen ist die Zahl der Elektronen, die mehr als einen Zusammenstoß erleiden, keineswegs mehr zu vernachlässigen, vor allem dann nicht, wenn man noch Reflexion an den Begrenzungsflächen annimmt. Das Bild der Intensitätsverteilung wird vielmehr sehr wesentlich durch den Streuvorgang bestimmt. Somit aber werden die Zusammenhänge zwischen Intensitätsverteilung und Wirkungsquerschnitt recht kompliziert. Quantitativ ist der Zusammenhang mit Hilfe des idealisierten Plattenproblems jedenfalls nicht zu erfassen. Es lassen sich jedoch auf Grund der in § 5 abgeleiteten Ergebnisse einige qualitative Aussagen über diesen Spezialfall herleiten, die auch für andere experimentelle Probleme von Bedeutung sind.

Man kann nämlich den Streuvorgang zwischen zwei unendlich großen Platten bei punktförmiger Elektronenquelle mit Hilfe eines kleinen Kunstgriffs wenigstens in grober Annäherung schrittweise überführen in den Streuvorgang innerhalb eines Zylinders mit endlichem Querschnitt. $\varrho(x)$ würde beim Plattenproblem und beim Zylinderproblem völlig übereinstimmen, wenn an den Seitenwänden des Zylinders keine Elektronen absorbiert, sondern alle Elektronen regulär reflektiert würden. Denn infolge der Symmetrie des Problems ist $\varrho(x)$ lediglich bestimmt durch die Richtung der Elektronenbahnen zu der Zylinderachse. Die aber wird durch eine reguläre Reflexion in keiner Weise geändert *. Nun wird aber ein sehr erheblicher Teil der Elektronen beim Auftreffen auf die Zylinderwand absorbiert. Die Wirkung dieser Absorption läßt sich annähernd so beschreiben: Ein bestimmter Bruchteil der in einem Raumelement $d\tau$ stattfindenden Stöße endet damit, daß ein Elektron ohne weiteren Stoß an die Zylinderwand geht und dort absorbiert wird. Die Wirkung der Zylinderwand läßt sich also, soweit Ströme auf die Endflächen und Verteilung der Stöße in Frage kommen, durch einen scheinbaren Ausbeutefaktor beschreiben, der den Bruchteil der in jedem Volumenelement nach einem Stoß ausscheidenden Elektronen mißt. Wir wenden diese Überlegungen zunächst auf ein anderes Problem an. Man sieht sofort, daß dieser scheinbare Ausbeutefaktor bei gegebenem Gasdruck mit dem Ort variiert. Man erkennt aber leicht, daß in allen Fällen, in denen der Plattenabstand klein ist gegen die Plattenausdehnung, diese Variation jedenfalls

* Wobei daran zu erinnern ist, daß $\varrho(x)\,dx$ hier die Gesamtzahl der zwischen x und $x + dx$ befindlichen Elektronen bedeutet, also nicht im gewöhnlichen Sinne gleich der Dichte ist (s. § 1).

in dem Gebiet wesentlicher Dichte in Nähe der Mitte klein ist. Wir haben also in dem Zylinder $\tilde{\varrho}(x)$-Kurven zu erwarten, die im wesentlichen den $\tilde{\varrho}_0(x)$-Kurven der Nullelektronen entsprechen, wie sie in Fig. 7 gegeben sind. Man sieht also sofort, daß infolge der endlichen Begrenzung sowohl N_A als N_B kleiner werden und sich das Verhältnis zugunsten von N_A verschieben wird, eine Folgerung, die schon in § 4 benutzt wurde. Dies Resultat ändert sich auch nicht wesentlich, wenn wir nachträglich berücksichtigen, daß die Reflexion im wesentlichen nicht regulär, sondern diffus erfolgt. Wir können von dieser Darstellung aus jetzt auch leicht den Übergang zu dem Ansatz von Ornstein und Elenbaas finden. Ist nämlich der Durchmesser des Zylinders sehr klein sowohl gegen die Weglänge als auch gegen die Länge des Zylinders, so ist der scheinbare Ausbutekoeffizient im ganzen Raum nahezu Eins. Die $\tilde{\varrho}_0(x)$-Kurven sind dann natürlich durch eine e-Funktion gegeben. Man sieht jedoch sehr leicht ein, daß bei den Gasdrucken, mit denen Ornstein und Elenbaas arbeiteten, in dem von ihnen benutzten feldfreien Raum dieser scheinbare Ausbutefaktor noch sehr wesentlich von Eins verschieden ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Abweichung von dem Ramsauerschen Wert wesentlich mitbedingt ist durch die Vernachlässigung des Streuvorganges*.

§ 7. *Die Streuung zwischen zwei parallelen Platten in einem homogenen, zu den Platten senkrechten Magnetfeld.* Im folgenden soll ein Satz bewiesen werden, mit dessen Hilfe sich in bestimmten Fällen die Voraussetzung „unendlich ausgedehnte Platten", die die quantitative Beherrschung des Streuprozesses so sehr erleichtert, auch dann ziemlich weitgehend realisieren läßt, wenn die Plattenentfernung nicht klein ist gegen den Plattendurchmesser. Wir wollen nämlich beweisen, daß alle in den vorhergehenden Paragraphen abgeleiteten Beziehungen erhalten bleiben, wenn wir senkrecht zu den Platten A und B ein homogenes Magnetfeld anbringen, während durch dieses Magnetfeld die Fehler, die durch die endliche Ausdehnung der Platten bedingt sind, wesentlich vermindert werden.

Da das Feld den Winkel der Elektronenbahnen gegen die x-Achse nicht ändert, da ferner der Weg der Elektronen zwischen zwei Ebenen $x = \text{const}$ mit und ohne Feld der gleiche ist, sofern nur der Winkel der

* Es lassen sich gegen diese Auswertung des Intensitätsverlaufs auch andere Bedenken erheben. So sind bei den Reflexionskoeffizienten von Farnsworth die Sekundärelektronen kleiner Geschwindigkeit als reflektiert gezählt, während sie bei der Versuchsanordnung von Ornstein und Elenbaas als absorbiert zu betrachten wären. Denn sie kommen für die Anregung nicht mehr in Frage. Es ist durchaus fraglich, ob sich unter Berücksichtigung dieses Punktes die Meßergebnisse noch formal durch die obigen Formeln wiedergeben lassen.

Bahn gegen die x-Achse derselbe ist, so ist dieser Satz sehr einfach zu beweisen, wenn man von vornherein von den speziellen Voraussetzungen (plattenförmiger Raum, homogenes Feld usw.) ausgeht.

Es ist jedoch zweckmäßig, den Beweis auf eine allgemeinere Basis zu stellen, weil dann das Besondere des Spezialfalls klarer heraustritt und weil sich dann ganz zwanglos auch der allgemeine Ansatz für die Streuung im homogenen Magnetfeld ergibt. Wir gehen zunächst aus von dem allgemeinen Problem, das in I § 2, zugrunde gelegt wurde (kein Feld, beliebige Begrenzung des Raumes, keine Voraussetzungen über Verteilung der eintretenden Elektronen, keine Reflexion, keine unelastischen Stöße, gleichmäßige Richtungsverteilung der Streuung) und vergegenwartigen uns noch einmal, wie in diesem feldfreien Falle die Integralgleichung aufgestellt wurde. Wir gingen dabei (siehe I, § 2) aus von der Beziehung

$$4\pi S(x_0 y_0 z_0) = \sigma \int k_0 \cdot d\omega,$$

wo $P_0(x_0 y_0 z_0)$ irgendein Punkt des Streuraumes ist. Wir erhielten aus dieser Beziehung die Integralgleichung, indem wir k_0 durch $S(xyz)$ ausdrückten — also durch die Werte der Funktion S an den anderen Punkten des Raumes. Denn es ist ja nach I (5) im feldfreien Falle

$$k(x_0 y_0 z_0,\ \varphi\vartheta) = \bar{k}^+(\bar{x}\bar{y}\bar{z},\ \bar{\varphi}\bar{\vartheta}) \cdot e^{-\sigma r} + \int_0^{\bar{r}} \sum (r\varphi\vartheta) e^{-\sigma r} dr.$$

Dabei sind die überstrichenen Größen Größen, die sich auf die Grenzfläche des Raumes beziehen, und es ist $\Sigma(r\varphi\vartheta)$ die Funktion $S(xyz)$ ausgedrückt durch Polarkoordinaten [Nullpunkt des Polarkoordinatensystems ist der Punkt $P_0(x_0 y_0 z_0)$]. Es ist leicht nachzuweisen, daß beide Beziehungen im Falle eines homogenen magnetischen Feldes ihre Gültigkeit behalten. Bei der Gleichung

$$4\pi S(x_0 y_0 z_0) = \sigma \int k_0 \cdot d\omega$$

ist das evident. Sie gilt auch in einem beliebigen inhomogenen magnetischen oder elektrischen Felde.

Die zweite Beziehung dagegen gilt nur noch im homogenen magnetischen Felde und auch dort nur, wenn wir r nicht mehr deuten als geradlinige Entfernung zwischen $P(xyz)$ und dem Aufpunkt $P_0(x_0 y_0 z_0)$, sondern wenn wir r definieren als den Abstand der Punkte P und P_0, gemessen auf der Elektronenbahn, die durch P und P_0 in dem homogenen Felde festgelegt ist. Deuten wir r in dieser Weise, so folgt die Gültigkeit der Gleichung aus den bekannten Eigenschaften der Elektronenbahnen im homogenen Magnetfeld. Alle Bahnen, die ein durch P_0 gelegtes Flächen-

element df senkrecht innerhalb eines Raumwinkels $d\omega$ durchsetzen, umschließen nämlich einen wie eine Schraubenlinie gekrümmten Kegel, der mit dem entsprechenden Kegel im feldfreien Falle das eine gemeinsam hat, daß für gleiches $r - \bar{r}$ jeweils gemessen auf den Elektronenbahnen — beide Kegel den gleichen Durchmesser haben und daß das Volumenelement zwischen r und $r + dr$ in beiden Kegeln gleich groß ist. Infolgedessen läßt sich der in I, § 2 gegebene Beweis der Formel I (5) ohne weiteres auf die gekrümmten Kegel übertragen.

Wir können deshalb auch im Falle des homogenen magnetischen Feldes die Integralgleichung formulieren als

$$4\pi S(x_0 y_0 z_0) = \sigma \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \bar{k}^{+}(\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{\varphi}\,\bar{\vartheta}) \cdot e^{-\sigma \bar{r}} \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta + \sigma \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\bar{r}} \sum (r\,\varphi\,\vartheta) \cdot e^{-\sigma r} \sin\vartheta\, dr\, d\varphi\, d\vartheta.$$

Die Übereinstimmung dieser Gleichung mit der entsprechenden Gleichung des feldfreien Falles (I, S. 515) ist jedoch nur rein äußerlich, weil der Koordinate r hier eine andere Bedeutung zukommt als im feldfreien Falle. Das zeigt sich sofort, wenn wir jetzt nach dem Vorgang von I auch hier das erste Integral ausrechnen und im zweiten Integral rechtwinklige Koordinaten einführen. Nach Durchführung dieser Umformung wird die Gleichung für die Streuung im Magnetfeld im allgemeinen wesentlich anders aussehen als im feldfreien Falle. Denn dem gleichen Wertetripel r, φ, ϑ werden infolge der verschiedenen Bedeutung von r in beiden Fällen verschiedene rechtwinklige Koordinaten zugeordnet sein. Und ebenso werden dem gleichen Wertequintett $x_0 y_0 z_0$, $\varphi\vartheta$ in beiden Fällen andere Randwerte $\bar{x}_0\,\bar{y}_0\,\bar{z}_0\,\bar{\varphi}\,\bar{\vartheta}$ zugehören. Nur in einem einzigen Falle werden die Gleichungen trotz der verschiedenen Bedeutung von r völlig identisch, wenn nämlich drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Das streuende Medium ist von zwei parallelen Platten begrenzt; die Randbedingungen sind im Sinne des § 1 symmetrisch, d. h. so, daß alle Größen nur von x abhängen.

2. Das homogene Magnetfeld steht senkrecht auf den Platten.

3. $\bar{k}^{+}$ hängt nicht von φ ab.

Unter diesen Bedingungen sind die Werte $\bar{k}^{+}$ und $\bar{r}$, die den Werten $x_0 y_0 z_0$, $\varphi\vartheta$ zugeordnet sind, sowohl im feldfreien Falle als auch im magnetischen Felde die gleichen. Und unter dem Integral können wir jetzt wie im feldfreien Falle r substituieren durch $x \cdot \sec\vartheta$. Beides folgt ohne weiteres

aus den bekannten Eigenschaften der Elektronenbahnen im homogenen Magnetfeld.

Es ergibt sich somit in diesem, aber nur in diesem Falle für $S(x)$ im Magnetfeld genau dieselbe Integralgleichung wie im feldfreien Falle. Und demzufolge werden auch alle anderen Größen die gleichen Werte bekommen. Man sieht nun aber sofort, daß eine Reihe der Voraussetzungen, die eingangs der Einfachheit halber gemacht wurden, für den Beweis völlig wesenlos sind. Die Äquivalenz zwischen Streuvorgang mit und ohne Feld gilt offenbar auch, wenn der Reflexionskoeffizient von Null verschieden ist, und wenn unelastische Stöße stattfinden. Ja, sie gilt, wie sich leicht zeigen läßt, sogar noch, wenn die Voraussetzung gleichmäßiger Streuung nicht mehr aufrechterhalten wird.

Andererseits kann man natürlich auch hier, wie schon für den feldfreien Fall in § 1 gezeigt wurde, die Resultate des symmetrischen Problems auf ein unsymmetrisches Problem übertragen. Befindet sich also auf der Platte A eine beliebige räumlich begrenzte Elektronenquelle, so gilt auch hier die Äquivalenz zwischen dem feldfreien Problem und dem Problem im Felde für die Gesamtströme N_A und N_B und für $\varrho(x)$ in der Bedeutung „Zahl der Elektronen pro Schichteinheit". Hier aber springt sofort ein Unterschied gegen das feldfreie Problem ins Auge. Die Bahnen der Elektronen sind Schraubenlinien auf Zylindern, deren Achsen in Richtung des Feldes liegen und deren Durchmesser einen durch das Feld gegebenen Maximalwert nicht überschreiten. Bei jedem Stoß wird sich also die Achse dieses Bahnzylinders höchstens um diesen Maximalwert verlagern. Es ist somit evident, daß bei entsprechender Wahl des Feldes die Breitenausdehnung des Raumes, in dem sich der Streuvorgang im wesentlichen abspielt, sehr viel kleiner ist als ohne Feld und die Bedingung „unendlich große Platten" sich sehr viel leichter realisieren läßt als im feldfreien Streuvorgang.

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß in gewissen Fällen das Magnetfeld, das die eine Fehlerquelle unschädlich macht, eine zweite um so stärker öffnet. Denn es werden jetzt mehr Elektronen als im feldfreien Falle durch das unvermeidliche Eintrittsloch in der Platte A zurückgestreut. Doch fällt dieser Fehler nur ins Gewicht, wenn man N_A messen will. Für viele andere Größen, wie z. B. Stoßzahl, Verteilung der Stöße usw., spielt diese Wirkung des Magnetfeldes keine wesentliche Rolle.

§ 8. *Schlußbemerkung.* Anwendung auf die Methoden zur Untersuchung des Ramaneffektes.

In rein formaler Beziehung besteht eine völlige Analogie zwischen einerseits den Vorgängen, bei denen Elektronen ohne Energieverlust an

Gasatomen gestreut werden, und andererseits den Vorgängen, bei denen Licht ohne Änderung der Wellenlänge im optisch trüben Medium gestreut wird. Auf Grund dieser Analogie wurde ja in I der Formalismus zur Behandlung der elektrischen Streuvorgänge aufgestellt. Als wir dann aber Elektronenstreuvorgänge in die Theorie einbezogen, bei denen unelastische Stöße eine Rolle spielen, haben wir den Formalismus in passender Weise ohne Bezugnahme auf die optische Analogie erweitert. Doch ist ohne weiteres einzusehen, daß das Analogon zu Elektronenstreuvorgängen mit unelastischen Stößen optische Streuvorgänge sind, bei denen Ramaneffekte auftreten. Denn wie im elektrischen Falle neben „elastischen" Zusammenstößen die „unelastischen" Zusammenstöße auftreten, so treten im optischen Falle neben Streuprozessen, bei denen die Energie des Lichtquants (und somit seine Frequenz) gleichbleibt, Elementarprozesse auf, bei denen das Lichtquant einen Teil seiner Energie an das Atom abgibt. Es ist evident, daß die durch den Streuprozeß geschaffenen Beziehungen bei der Untersuchung des Ramaneffektes im Prinzip genau die gleiche Rolle spielen wie bei den Elektronenstoßmethoden und daß sie sich mit dem gleichen Formalismus behandeln lassen. Und dabei liegen hier die Verhältnisse insofern wesentlich günstiger als bei der Elektronenstreuung, als man die experimentelle Gestaltung der Randbedingungen (z. B. Verteilung der Eintrittsrichtungen, Reflexion usw.) bei der optischen Streuung sehr viel besser in der Hand hat und somit die Versuchsanordnung den rechnerisch gut zugänglichen Problemen besser anpassen kann. Es sei nur hingewiesen auf die Möglichkeit, den Streuprozeß zwischen zwei unendlich großen Platten zu realisieren durch einen Streuprozeß in einem Zylinder mit regulär reflektierender Fläche (siehe § 6c).

Danzig, Technische Hochschule, Juni 1930.

Über das Funkenspektrum des Neon (Ne_{II}).

Von **S. Frisch** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juni 1930.)

Das in einem Entladungsrohr mit Hohlkathode erzeugte Neonfunkenspektrum wurde im Gebiet von 2200 bis 1500 Å aufgenommen und ausgemessen. Einige Linien sind in ein Niveauschema eingeordnet worden.

In letzter Zeit ist das Ne-Funkenspektrum von L. und E. Bloch* und T. L. de Bruin** im Gebiet von λ 5000 bis λ 2500 Å und von H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce*** im äußersten Ultraviolett von λ 350 bis λ 462 Å untersucht worden. Das Zwischengebiet blieb aber bis jetzt unbekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Funkenspektrum des Neon im Gebiet von λ 2200 bis λ 1500 Å mit einem Vakuumspektrographen

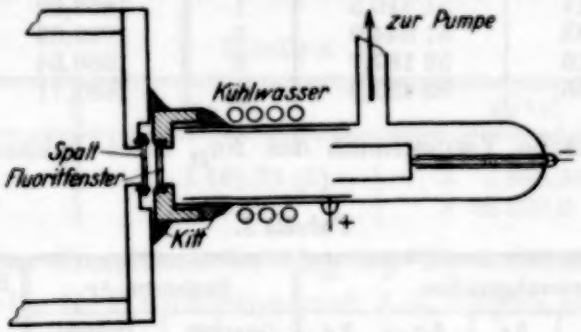


Fig. 1.

mit Konkavgitter von Hilger von 1 m Krümmungsradius aufgenommen. Die Aufnahmen wurden in erster Ordnung gemacht; die Dispersion betrug 16,5 Å/mm. Als Lichtquelle wurde ein Entladungsrohr mit Hohlkathode benutzt. Das Rohr wurde unmittelbar an die Wand des Spektrographen mit Kitt angeklebt und nur mit einem dünnen Fenster aus Fluorit vom Innern des Spektrographen abgetrennt (Fig. 1). Das Rohr wurde mit Gleichstrom 2500 Volt, 100 bis 150 mA betrieben. Als Material für die Kathode wurden Nickel und Molybdän verwendet. Während der Exposition wurde das Neon dauernd durch in flüssiger Luft gekühlte Kohle gereinigt. Die Exposition betrug etwa eine halbe Stunde; außer einigen starken

* L. und E. Bloch und G. Déjardin, Journ. de phys. et le Radium **7**, 129, 1926.

** T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928.

*** H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 280, 1928.

und mehreren schwachen Ne-Funkenlinien traten noch die Linien des Materials der Kathode stark und das zweite Wasserstoffspektrum schwach hervor. Zur exakten Ausmessung der Ne-Funkenlinien wurden als Normalen die Linien des Hg_{II}, deren Wellenlängen mit großer Genauigkeit von F. Paschen* festgestellt sind, benutzt. Um die Linien des Hg_{II} auf den Aufnahmen zu bekommen, wurde ein Tropfen Quecksilber in die Kathode eingeführt. Die Wellenlängen und die Schwingungszahlen der beobachteten Linien sind in Tabelle 1 angegeben. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 0,03 Å.

Tabelle 1.

J	λ_{vac}	ν	J	λ_{vac}	ν
10	2096,95	47 688,3	1	1889,77	52 916,5
9	2086,31	47 931,5	1	1888,15	52 961,9
7	2066,13	48 399,6	1	1883,82	53 084,2
1	2007,74	49 807,2	3	1880,21	53 185,5
8	1938,92	51 575,1	1	1854,11	53 934,2
8	1930,11	51 810,5	1	1853,22	53 960,1
1	1928,83	51 844,9	3	1732,69	57 713,7
10	1916,16	52 187,7	2	1688,34	59 229,8
8	1907,56	52 423,0	1	1681,71	59 463,7

Das theoretische Termschema des Ne_{II} sieht bekanntlich folgendermaßen aus:

Tabelle 2.

Elektronenkonfiguration						Basisterm ^3P		Basisterm ^1D	Basisterm ^1S
$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	Quartett	Dublett	Dublett	Dublett
2	2	5					P		
2	2	4	1			P	P	D	S
2	2	4		1		$D\,P\,S$	$D\,P\,S$	$F\,D\,P$	P
2	2	4			1	$F\,D\,P$	$F\,D\,P$	$G\,F\,D\,P\,S$	D

Die Quartett- und einige Dubletterme, die dem Basisterm ^3P angehören, sind von T. L. de Bruin (l. c.) angegeben. H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce (l. c.) zeigten, daß die von ihnen im äußersten Ultraviolett beobachteten Ne-Funkenlinien die Kombinationen der tiefsten $2p\,^2P_{2,1}$-Terme mit höheren Dublett- und Quartettermen darstellen. Alle von diesen Autoren angegebenen Terme gehören auch dem Basisterm ^3P an, außer $3s\,^2D_{3,2}$ und $3s\,^2S_2$, von welchen der erste dem Basisterm ^1D und der zweite dem Basisterm ^1S entspricht.

Die vier intensivsten von den in Tabelle 1 angegebenen Ne_{II}-Linien weisen eine konstante Schwingungsdifferenz $\Delta\nu = 612{,}5$ auf, die mit

* F. Paschen, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1928, S. 536.

der Differenz der von T. L. de Bruin angegebenen $3s\,^2P_{2,1}$-Terme genau übereinstimmt. Das erlaubt, diese vier Linien als Kombinationen der $3s\,^2P_{2,1}$-Terme mit neuen $3p\,^2P'_{2,1}$-Termen, die dem Basisterm ^1D entsprechen, darzustellen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

	$3s\,^2P_2$	$3s\,^2P_1$
	$\Delta\nu = 612{,}5$	
$3p\,^2P'_2$	λ 1 916,16 (10)	λ 1 938,92 (8)
	ν 52 187,7	ν 51 575,1
$\Delta\nu = 235{,}3$		
$3p\,^2P'_1$	λ 1 907,56 (8)	λ 1 930,11 (8)
	ν 52 423,0	ν 51 810,5

Die zwei schwachen Linien λ 1681,71 und λ 1688,34 weisen eine Schwingungsdifferenz $\Delta\nu = 235$ auf, die mit der Differenz der Terme $3p\,^2P'_{2,1}$ übereinstimmt. Diese Linien können als Kombinationen der $3p\,^2P'_{2,1}$-Terme mit einem tieferen X_1-Term dargestellt werden:

Tabelle 4.

	$3p\,^2P'_2$	$3p\,^2P'_1$
X_1	λ 1 681,71 (1)	λ 1 688,34 (2)
	ν 59 463,7	ν 59 229,8

Setzt man den Grundterm des Ne_{II} $2p\,^2P_2 = 330429\ cm^{-1}$, wie es von H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce angegeben ist, so berechnet man für die neuen Terme die in Tabelle 5 angegebenen Werte.

Tabelle 5.

Termsymbol	Termwert in cm^{-1}
$3p\,^2P'_1$	53 920,7
$3p\,^2P'_2$	54 156,1
X_1	113 385,1

Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, hat der X_1-Term den Wert 113385,1 was fast genau mit dem Werte des von H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce angegebenen $sp^6\,^2S_1$-Terms zusammenfällt. Das erlaubt, diese Terme als identisch zu betrachten.

Zum Schluß möchte ich auch hier dem Direktor des Staatlichen Optischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Roschdestwensky für das ständige Interesse an meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Mai 1930.

Über das magnetische Charakteristikum des Eisenkristalls.

Von **Walther Gerlach** in München.

(Eingegangen am 2. Juni 1930.)

Es werden die Erscheinungen der Remanenz und Koerzitivkraft an guten und schlechten Eisenkristallen behandelt.

Im Laufe der letzten Zeit ist eine große Anzahl von Arbeiten* erschienen, welche sich mit dem Problem der Magnetisierung ferromagnetischer Kristalle befassen. Ein Teil dieser Untersuchungen kommt in einigen Punkten zu anderen Resultaten, als ich in teils allein, teils gemeinsam mit Dussler gemachten Untersuchungen erhalten hatte**. Zu den Einwänden im einzelnen Stellung zu nehmen, ist sehr schwierig, weil auch die Einwände in sich nicht alle übereinstimmen. Ich möchste daher im folgenden kurz das zusammenstellen, was ich nach den früheren und nach neuen, nicht veröffentlichten Versuchen zu sagen habe.

1. Remanenz. Das wesentlichste Resultat meiner früheren Arbeit war das Wegbleiben der Hystereseerscheinung bei sehr reinen guten Eisenkristallen. Aus den Versuchen hatte ich gefolgert, daß sowohl die Remanenz als auch die Koerzitivkraft immer mehr verschwindet, je besser die innere Ausbildung der Kristalle ist. Ich hatte ferner schon in der ersten Mitteilung darauf hingewiesen, daß die kleine Remanenz, welche ich immer noch beobachtete, stark abhängig war von der Schnelligkeit, mit welcher die rückläufige Feldänderung durchlaufen wurde. Vor allem hat es sich gezeigt, daß die Remanenz bei plötzlichem Ausschalten des Feldes um so kleiner wird, je höher die vorher erreichte Magnetisierung war. Hierin unterscheiden sich die guten Kristalle wesentlich von den schlechten Kristallen, z. B. von mechanisch deformierten. Dieses Ergebnis blieb auch bei neuen Versuchen bestehen. Wird dagegen das Feld von dem Sättigungswert aus mit größter

---

* O. v. Auwers, ZS. f. techn. Phys. **6**, 578, 1925; **9**, 475, 1928; O. v. Auwers, und G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **60**, 576, 1930; G. J. Sizoo, ebenda **51**, 557, 1928; **53**, 449, 1929; **55**, 144, 1929. Ferner mehrere Mitteilungen von O. v. Auwers in den Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 1925 bis 1929; W. Wolman, Arch. f. Elektrotechn. **19**, 385, 1928; H. Gries und H. Esser, ebenda **22**, 145, 1929.

** W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926 (1. Mitt.); **39**, 327, 1926 (2. Mitt.); E. Dussler und W. Gerlach, ebenda **44**, 279, 1927 (3. Mitt.); E. Dussler, ebenda **44**, 286, 1927.

Vorsicht kontinuierlich geschwächt, so treten häufig an dem scharfen Knie Remanenzerscheinungen auf; bei weiterer Schwächung des Feldes springt dann die Magnetisierung ganz plötzlich auf den Punkt zurück, welcher ein wenig oder garnicht von der jungfräulichen Kurve entfernt liegt. Ich möchte diese Erscheinung mit folgenden anderen Beobachtungen in Zusammenhang bringen.

a) Kristalle mit einer etwas größeren scheinbaren Remanenz (also nach meiner Ansicht nicht vollständig reine oder gute Kristalle) verloren diese Remanenz schon nach der geringsten Erschütterung. Mit der Magnetisierungsänderung ist nun stets auch eine Längen- und Volumänderung verbunden. Ich bin der Ansicht, daß diese Magnetostriktion bei der rückläufigen Änderung der Magnetisierung schon eine genügende Erschütterung darstellen kann, um die remanente Magnetisierung aufzuheben.

b) Die Bestimmung der wahren Remanenz hängt vom Entmagnetisierungsfaktor ab. Obgleich dieser von Herrn Dussler mit der größten Sorgfalt bestimmt wurde, so besteht dennoch die Möglichkeit, daß ein kleiner Fehler in dem Entmagnetisierungsfaktor den Anfangsteil der Kurve stark ändert, indem die hohen Magnetisierungswerte J der reinen Kristalle bei sehr kleinen äußeren Feldern H eine große Unsicherheit des Wertes $H_0 = H - N \cdot J$ bedingen.

c) Berücksichtigt man weiter in Angleichung an die Überlegungen von de Waard* den Einfluß des entmagnetisierenden Feldes auf die Form der Magnetisierungskurve, so ist es leicht möglich, daß man über die wahre Remanenz des idealen Kristalls bei sehr kleiner Koerzitivkraft überhaupt keine auf einer Messung beruhende Aussage machen kann. Wenn nämlich — bei der theoretisch naheliegenden und auch öfters schon geäußerten Ansicht — die Remanenz eines idealen Kristalls sehr groß ist, so wird für die rückläufige Kurve auch der Wert NJ groß; wenn aber $NJ > H$, also das wahre Feld H_0 schon umgekehrt ist, so wird bei sehr kleiner Koerzitivkraft auch $H_0 > H_c$, d. h. größer als die Koerzitivkraft. Hiermit wird der Magnetisierungszustand labil, die Remanenz muß plötzlich verschwinden. Gerade dieser Vorgang wurde bei den Kristallen unmittelbar unterhalb der Knickstelle beobachtet.

2. Koerzitivkraft. Die Koerzitivkraft war bei meinen Versuchen stets sehr klein. Auch beim sorgfältigen Vermeiden aller Sprünge beim Zurückgehen des Feldes durch Verwendung kontinuierlich veränderlicher elektrolytischer Widerstände erhielt ich Werte für die Koerzitivkraft,

* R. H. de Waard, Phil. Mag. (7) 4, 641, 1927.

welche bei den verschiedenen Proben zwischen 0,05 bis 0,2 Gauß liegen. Das sind Werte, wie sie Gumlich* ebenfalls schon beobachtet hatte, sie sind aber viel kleiner als alle Werte, die z. B. Sizoo angibt; daß auch die Sizooschen Werte der Koerzitivkraft spezielle Werte für die gerade untersuchte Probe, nicht aber charakterstische Konstanten der Kristalle sind, muß man ja auch aus den Schwankungen bei gleich orientierten Stücken schließen, z. B. findet er bei fünf digonal-orientierten Kristallen Werte des Koerzitivfeldes von 0,35, 0,29, 0,32, 0,30, 0,42. Die Koerzitivkraft ist unabhängig von der Entmagnetisierung, sie ist aber voraussichtlich nicht unabhängig davon, wie schnell die rückläufige Feldänderung vorgenommen wurde; denn wenn durch die Art der Feldänderung die Remanenz vernichtet wurde, verschwindet sehr wahrscheinlich in gleichem Maße auch die Koerzitivkraft. Ich muß aber nach meinen Messungen betonen, daß auch bei vorsichtigster Änderung des Feldes solch kleine Koerzitivkräfte gefunden wurden. Da nun sowohl die Werte der Koerzitivkraft auch bei mir von Kristall zu Kristall schwanken, als auch die Größe der Koerzitivkraft durch zunehmende Verunreinigung und durch mechanische Deformation heraufgesetzt wird, halte ich den Schluß für zwingend, daß ein chemisch und physikalisch (mechanisch) einwandfreier Kristall die Koerzitivkraft Null hat.

3. Ideale Magnetisierung. Herr Dussler hatte auch einige Versuche gemacht, in welchen er die ideale Magnetisierungskurve von Eisenkristallen maß. Da wir damals keine geeignete Wechselspannung zu den Versuchen hatten, konnte die Messung der idealen Kurve nicht vollständig durchgeführt werden. Immerhin ergab sich im Vergleich zu analogen Versuchen von Sizoo ein deutlicher Unterschied: durch den überlagerten Wechselstrom wurde die Magnetisierung der Kristalle nur um einen sehr kleinen Betrag heraufgesetzt, während bei allen anderen Materialien die sehr starke Erhöhung, die Gumlich und Steinhaus gefunden hatten, gefunden wurde.

Ich kann das unter 1. bis 3. Gesagte so zusammenfassen: Der Hysteresevelust guter und reiner Kristalle konvergiert mit zunehmender Reinheit gegen Null. Die Beobachtung liefert unter allen Umständen minimale Koerzitivkraft; bezüglich des Wertes der wahren Remanenz sind die Aussagen prinzipiell unsicher, da deren Größe in hohem Maße von äußeren und inneren Gründen abhängig sein kann, deren vollständige Kon-

* E. Gumlich, vgl. Handb. d. Phys., Bd. XV, S. 231.

trollierung oder Trennung im Experiment nicht möglich ist. Der ferromagnetische Eisenkristall ist somit meiner Ansicht nach charakterisiert durch die Koerzitivkraft Null.

4. Mechanische Reinheit der Kristalle. Eine besondere Stütze erhält diese Überlegung durch die Versuche, welche ich mit schwach deformierten Kristallen gemacht habe, von denen eine Anzahl in den früheren Mitteilungen veröffentlicht sind. Jede Deformation bewirkt sofort eine Zunahme der Koerzitivkraft und eine ganz charakteristische Änderung der Form der Kurve. Als die Untersuchungen von Wolman erschienen, haben wir erklärt, daß die Messungen mit einem verfestigten digonalen Kristall ausgeführt wurden, weil die Kurvenform mit unseren entsprechenden Messungen in Übereinstimmung war. Wie mir Herr Rogowski dann mitteilte, hat sich herausgestellt, daß diese Voraussage richtig war. Die zweite Stütze liegt in der Beobachtung, daß Kristalle aus nicht sehr reinem Eisen ebenfalls eine solche Vergrößerung der Koerzitivkraft zeigen. Ich hatte daraus geschlossen (und halte diesen Schluß nach früheren und neuen Untersuchungen auch aufrecht), daß jede Störung der Kristallstruktur mit einer Zunahme der Koerzitivkraft verbunden ist, gleichgültig, ob die Störung durch chemische oder physikalische Unreinheit des Gitters bedingt ist. Ich glaube, daß die Frage der Koerzitivkraft bei Einkristallen in engster Weise mit der Reinheit des Gitters und entsprechend bei Polykristallen mit der Struktur der Korngrenzen* zusammenhängt. Untersuchungen über den Barkhauseneffekt an Eisenkristallen (welche zurzeit weiter ausgeführt werden) hatten ergeben (vgl. 2. Mitteilung), daß eine Biegungsbeanspruchung des Einkristalls ohne äußeres Feld einen starken Barkhauseneffekt liefert, wenn die mittlere Verformung von Atom zu Atom nur 10^{-13} cm beträgt. Ich schloß damals aus diesem Versuch, daß die Veränderung durch die elastische Deformierung der Ionen eines Kristalls magnetisch wahrgenommen werden kann. Ich möchte jetzt hinzufügen, daß man aus diesen Versuchen auch schließen kann, daß der bei der elastischen Verformung auftretende Barkhauseneffekt auf Orientierungsänderung an einzelnen wenigen Stellen beruht (entsprechend der Magnetisierung polykristallinen Materials durch mechanische Deformation), mit anderen Worten, daß er ein Maß ist für die nicht völlig ideale Ausbildung des Gitters des ganzen Kristallindividuums oder für größere Veränderungen durch die Biegung an einzelnen Stellen.

---

* Vgl. dazu meine erste Mitteilung. Ferner die Anmerkung *** auf S. 576 bei O. v. Auwers und G. J. Sizoo, l. c.

Zusammenfassung.

1. Über die Größe der Remanenz von Einkristallen scheint überhaupt keine eindeutige Aussage möglich.

2. Die Koerzitivkraft konvergiert gegen Null, je mehr das Kristallgitter chemisch und physikalisch rein ist.

3. Die Koerzitivkraft stellt also ein Maß für Spannungen irgendwelcher Art im Innern des Individuums dar, sei es im Kristallgitter, sei es an den Korngrenzen.

Wenn die neuen, im Gang befindlichen Versuche abgeschlossen sind, werde ich erneut auf diese Frage zurückkommen. Diese Note soll nur den Zweck haben, kurz Stellung zu nehmen zu den zahlreichen interessanten Mitteilungen der eingangs genannten Autoren.

München, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1930.

Über Resonanz und Dämpfung in der Theorie des Atomkerns.

Von **R. d' E. Atkinson** in New Brunswick, N. J.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1930.)

Es wird gezeigt, daß das Verhalten der einfachen Modelle eines radioaktiven Kerns sehr genau einem optischen Resonanzfalle entspricht, so daß die natürliche Dämpfung (Zerfallskonstante) aus der „Linienbreite" der Schrödingerschen „verwaschenen Eigenwerte" berechnet werden kann. Das Resultat stimmt genau mit der Formel von Fowler und Wilson, und, soweit Unterschiede in dem Modell nicht Änderungen einführen, auch mit der Formel von Atkinson und Houtermans überein. Daraufhin wird der Einfluß dieser Resonanz (der bisher recht verschieden geschätzt worden ist), auf die Eindringungswahrscheinlichkeit untersucht; es zeigt sich eine qualitative Gültigkeit der Gamowschen Formel, gleichgültig, ob nur die Resonanzeindringung oder nur die gewöhnliche Durchlässigkeit oder beide tatsächlich vorhanden sind.

Wird ein Atomkern mit positiven Teilchen der Energie E beschossen, (wobei E kleiner gedacht ist, als daß klassisch ein Eindringen der Teilchen in das Kerninnere möglich wäre), so liefert die Wellenmechanik bekanntlich zweierlei Möglichkeiten dafür, daß ein Teilchen, wenn auch nur selten, trotzdem in den Kern hineingelangt. Erstens hat jede endliche Potentialmauer eine von E stark abhängige (jedoch praktisch immer äußerst kleine) allgemeine Durchlässigkeit, die zur Erklärung der Radioaktivität herangezogen worden ist*; und zweitens gibt es bei bestimmten, für den Kern charakteristischen, „fast diskreten"** E-Werten eine Resonanzwirkung; ist diese vorhanden, so kann die Eindringungswahrscheinlichkeit außerordentlich viel größer, ja durchaus mit Eins vergleichbar sein. Diese Theorie mag, wenn sie auch für die angenommenen Kernmodelle zutrifft, vielleicht den wirklichen Verhältnissen noch nicht genügend Rechnung getragen haben; wir wollen diese Frage vorläufig dahingestellt sein lassen und die Theorie selbst etwas näher untersuchen, als es bisher geschehen ist.

Die Rolle, die die Resonanzeindringungen tatsächlich spielen müßten, ist von verschiedenen Autoren verschieden ausgelegt worden. Gurney

---

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; R. W. Gurney und E. U. Condon, Nature, Sept. 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929; usw.

** Der Begriff der „verwaschenen Eigenwertspektren" ist vor kurzem von E. Schrödinger eingeführt worden (Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1929, S. 668). Vorliegende Arbeit, die schon damals in ihren wesentlichen Zügen fertiggestellt war, gibt in verschiedenen Hinsichten einen Spezialfall der Schrödingerschen Untersuchungen wieder.

und Condon*, die die Möglichkeit zuerst erkannten, meinten, daß die künstliche Zertrümmerung der leichten Elemente allein hierauf zurückzuführen sei; R. H. Fowler und A. H. Wilson**, die die Frage eingehend untersucht haben, glauben, daß sie höchstens von theoretischem Interesse sei und keine praktische Bedeutung haben könne; schließlich will Kudar*** hierin die Möglichkeit einer Wiederentstehung der radioaktiven Elemente erblicken, also die praktische Bedeutung der Resonanz wieder groß ansetzen; außerdem stellt er die Existenz der allgemeinen einfachen Durchlässigkeit prinzipiell in Frage.

Experimentell ist die Lage noch nicht ganz sicher; soweit aber die Erfahrung eine Aussage gestattet, ist von Resonanzeffekten in der Tat keine Spur nachzuweisen. Nach den Cambridger Messungen wird bei den leichten Elementen die Wahrscheinlichkeit der Eindringung wenigstens qualitativ durch eine Formel von Gamow**** gegeben, die die Resonanz überhaupt außer acht läßt, und es wurden bisher weder in Cambridge, noch irgendwo anders Maxima der Zertrümmerungswahrscheinlichkeit bei bestimmten Energien beobachtet. Auch in der Frage des etwaigen Aufbaues von Elementen aus leichteren Elementen und Protonen würde diese Resonanzwirkung eine Rolle spielen müssen. Diese Frage ist von Atkinson und Houtermans† studiert worden, wobei die einfache Gamowsche Eindringungsformel zugrunde gelegt wurde. Die erzielten Schlüsse schienen insofern qualitativ richtig, als sie einigen astrophysikalischen Forderungen Eddingtons zwanglos genügten. Ferner scheinen sie durch eine Arbeit von H. N. Russell†† unterstützt zu sein. Wie aber dem auch sein mag, kann man sagen, daß die Gamowsche Formel anscheinend besser zutrifft, als nach der Resonanztheorie zunächst zu erwarten wäre und jedenfalls, daß die ganze Frage noch einer weiteren Klärung bedarf.

Auf die Frage der relativen Wichtigkeit der Resonanz- und Nichtresonanzeindringungen wurde bereits anläßlich der Arbeit von Atkinson und Houtermans eingegangen, und es stellte sich schon damals heraus, daß die Resonanz, wenn sie wirklich existiert, höchstens eine Rolle spielen sollte, die mit der der einfachen Gamowschen Eindringung vergleichbar

---

* R. W. Gurney und E. U. Condon, l. c., S. 138.

** R. H. Fowler und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 493, 1929; siehe insbesondere hierzu S. 500/1.

*** J. Kudar, ZS. f. Phys. **60**, 292, 1930.

**** G. Gamow, ebenda **52**, 510, 1928.

† R. d' E. Atkinson und F. G. Houtermans, ebenda **54**, 656, 1929.

†† H. N. Russell, Astrophys. Journ. **70**, 11, 1929. Eine diesbezügliche Notiz ist in Aussicht genommen.

wäre, so daß die Formel doch qualitativ richtig sein sollte. Dieses Resultat wurde damals nur implizit angegeben*; die genaue Formulierung soll jetzt nachgeholt werden. Die nähere Behandlung dieser Aufgabe hat aber auch andere Einzelheiten von ebenso großem Interesse geliefert; insbesondere hat es sich gezeigt, daß man die genaue Formel für die Zerfallskonstante eines einfachen radioaktiven Kernmodells auch aus einer Betrachtung derjenigen Fälle gewinnen kann, in denen die Eigenwerte noch rein reell und kontinuierlich verteilt sind. Es stellt sich hier eine zum Teil sehr enge Analogie mit der optischen Resonanz und Dämpfung heraus.

I. Am bequemsten behandeln wir diese Seite zuerst. Wir betrachten das eindimensionale Modell Fig. 1, machen aber etwas ungewöhnliche Grenzbedingungen. Bekanntlich führt die Bedingung, die Schrödingersche Wellenfunktion ψ soll in den Räumen I und III nur eine fortlaufende Welle darstellen, auf diskrete komplexe Eigenwerte, erlaubt aber dafür

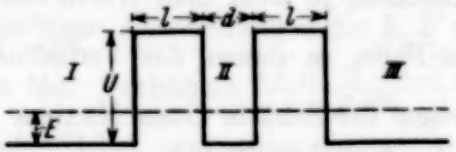


Fig. 1.

eine strenge Berechnung der Wanddurchlässigkeiten, was bei reellem E noch nicht gemacht wurde. Wir wollen nun verlangen, daß in dem Raume I nur eine fortlaufende Welle vorhanden sein soll (die wir von vornherein auf die Amplitude Eins normieren wollen) und daß E reell sein soll**. Dies ist offensichtlich noch möglich, und zwar, wenn wir überhaupt keine Bedingung für den Raum III aufstellen, ist sogar jeder positive E-Wert einerseits zulässig, andererseits auch hinreichend, um das Problem vollkommen zu bestimmen. Wir können außerdem die Durchlässigkeit der linken Wand jetzt so berechnen, wie im komplexen Falle.

Schreiben wir also:

$$\psi_{\mathrm{I}} = e^{ikx}$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = Y_+ e^{ik(x-l)} + Y_- e^{-ik(x-l)}$$

$$\psi_{\mathrm{III}} = Z_+ e^{ik(x-2l-d)} + Z_- e^{-ik(x-2l-d)}$$

* l. c., S. 662.

** Diese Angriffsmethode ist von Herrn Gamow vorgeschlagen worden, dem Verfasser auch für manche andere wertvolle Bemerkungen nochmals seinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Das Modell hat für den zweiten Teil der Arbeit verschiedene Vorteile; es sei aber betont, daß die Schlüsse des ersten Abschnitts nicht nur für dieses Modell, sondern auch wohl ganz allgemein gültig sein müssen.

(mit $k^2 = 8\pi^2 mE/h^2$), und wenden wir die üblichen Stetigkeitsbedingungen an, so erhalten wir*:

$$Y_+ = \mathfrak{Cof} \cdot k'l + iD \cdot \mathfrak{Sin} \cdot k'l,$$
$$Y_- = iS \cdot \mathfrak{Sin} \cdot k'l,$$

wo

$$k'^2 = 8\pi^2 m(U - E)/h^2, \quad 2S = k/k' + k'/k, \quad 2D = k/k' - k'/k$$

gesetzt wird. Hieraus ergibt sich auf ähnliche Weise:

$$Z_- = 2iS \cdot \mathfrak{Sin} \cdot k'l(\mathfrak{Cof} \cdot k'l \cdot \cos \cdot kd - D \cdot \mathfrak{Sin} \cdot k'l \cdot \sin \cdot kd), \quad (1)$$
$$|Z_+|^2 = 1 + |Z_-|^2.$$

Von der einfallenden Welle $Z_+ e^{ik(x-2l-d)}$ wird also alles zurückgeworfen, was nicht durch beide Wände hindurch in den Raum I gelangt, wie offenbar notwendig ist; dieser reflektierte Bruchteil aber kann sehr verschiedene Werte annehmen, je nach dem Werte von E. Uns interessieren besonders diejenigen Fälle, in denen das Verhältnis $\frac{|Y_+|^2 + |Y_-|^2}{|Z_+|^2}$ ein Maximum ist, was wegen der Schärfe dieser Maxima praktisch genau dann eintritt, wenn $|Z_-|$ ein Minimum ist. Nach (1) geschieht dies, wenn

$$\mathfrak{Cof} \cdot k'l \cdot \cos \cdot kd - D \cdot \mathfrak{Sin} \cdot k'l \cdot \sin \cdot kd = 0 \quad (2)$$

ist. Es ist dann $Z_- = 0$, so daß auch $|Z_+| = 1$ ist. Während also im allgemeinen das Verhältnis $|\psi_\mathrm{I}|^2/|\psi_\mathrm{III}|^2$ von der Größenordnung $e^{-4k'l}$ ist, ist es hier nicht nur von der Größenordnung, sondern ganz genau gleich Eins: im Resonanzfalle geht die ganze einlaufende Welle durch das Doppelhindernis absolut ungeschwächt hindurch. Das scheint zunächst paradox, da die linke Wand, wie man leicht einsieht, noch immer die sehr kleine Durchlässigkeit $e^{-2k'l}$ beibehält, die einer einzelnen Wand zukommt; selbst eine Durchlässigkeit von Eins für die rechte Wand kann dies offenbar keineswegs kompensieren, sondern es muß eine Art „Ventilwirkung" vorliegen, wenn man überhaupt von Teilchendurchlässigkeiten reden will.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß sich die linke Wand tatsächlich immer genau so verhält, als wäre keine andere Wand vorhanden. Wir haben nicht nur

$$|Y_-|^2 = S^2 \cdot \mathfrak{Sin}^2 k'l,$$
$$|Y_+|^2 = 1 + |Y_-|^2,$$

* Vgl. M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1928.

so daß das Intensitätsverhältnis links und rechts von der Wand immer von der Größenordnung $e^{-2k'l}$ ist, sondern auch

$$\psi_{II}/\mathfrak{Cof}\cdot k'l = e^{ik(x-l)}(1 + iD\cdot\mathfrak{Tg}\cdot k'l) + e^{-ik(x-l)}iS\cdot\mathfrak{Tg}\cdot k'l;$$

machen wir hierin die (gewöhnliche) sehr gute Näherung: $\mathfrak{Tg}\cdot k'l = 1$, so haben wir (da $S^2 - D^2 = 1$ ist)

$$2e^{-k'l}\cdot\psi_{II} = [(S+D)\cos\cdot k(x-l) + \sin\cdot k(x-l)][S - D + i], \quad (8)$$

also* eine rein stehende Welle mit Knoten an den Stellen: $\operatorname{tg}\cdot k(x-l) = -(S+D) = -k/k'$, in allen Beziehungen (einschließlich der Phasenverhältnisse), genau so, als wäre keine zweite Wand vorhanden. Dies gilt unabhängig davon, ob Resonanz vorliegt oder nicht. Die ganze Anomalie also, die unter Umständen zur Resonanz führt, besteht, wie man schon vorher erwarten konnte, in der Wechselwirkung der links und rechts gerichteten Wellen an der rechten Wand.

Schon bei sehr geringen Abweichungen der k, k' und D von ihren Resonanzwerten schlägt das Verhältnis $\dfrac{|Y_+|^2 + |Y_-|^2}{|Z_+|^2}$, das bei Resonanz die Größenordnung $e^{+2k'l}$ hat, auf seine normale Größenordnung $e^{-2k'l}$ zurück. Die Resonanz ist also durch etwas charaktersisiert, das man ruhig eine „Linienbreite" nennen darf. Wir wollen nun zeigen, daß diese Linienbreite, genau wie in der Theorie der optischen Strahlungsdämpfung, ein exaktes Maß für die natürliche Abklingung des (ungestörten) Systems liefert, also hier für die Zerfallskonstante bei abgestelltem Zustrom**.

Es muß nämlich die Fourierintegralzerlegung*** der exponentiell abklingenden Oszillation $e^{-\lambda/2\cdot t}\cdot e^{2\pi i E/h\cdot t}$ formal immer dieselbe sein, gleichgültig, was für eine physikalische Ursache der Abklingung zugrunde liegt: die Komponenten zwischen $E_{max} + \Delta E/2$ und $E_{max} - \Delta E/2$ werden alle wenigstens ein halb so großes Amplitudenquadrat wie die Komponente bei E_{max} haben, wenn nur $\Delta E/h = \dfrac{\lambda}{2}\cdot\dfrac{1}{\pi}$ ist. Genau denselben Schluß kann man aus der Heisenbergschen Ungenauigkeits-

---

* S und D sind reell.

** Qualitativ ist diese Behauptung schon in der Arbeit von R. H. Fowler und A. H. Wilson implizit enthalten (Formel (26) auf S. 499).

*** Anmerkung bei der Korrektur: Wie ich jetzt erfahre, ist diese Zerlegung von G. Wentzel in einem ähnlichen Problem explizit angegeben und zur Vermeidung der Schwierigkeit der komplexen Eigenwerte verwendet worden. (ZS. f. Phys. **40**, 585, 1927; vgl. auch ebenda **43**, 524, 1927.)

relation folgern* ($\tau \cdot \Delta E = h/2\pi$, $\tau = 1/\lambda$). Wenn also k und k' einem Resonanzfalle entsprechen, also durch (2) gegeben sind, können wir schreiben

$$\frac{8\pi^2 m(E \pm \Delta E/2)}{h^2} = (k \pm \varepsilon)^2,$$

und haben (unter Vernachlässigung von ε^2 gegen $k\varepsilon$)

$$\lambda = \frac{kh}{\pi m}|\varepsilon|, \tag{4}$$

wo nun $\pm\varepsilon$ diejenige kleine Änderung in einem Resonanzwert von k bedeutet, die gerade genügt, um das Intensitätsverhältnis $\frac{|Y_+|^2 + |Y_-|^2}{|Z_+|^2}$ auf die Hälfte seines Maximalwertes zu verkleinern. Als Bestimmungsgleichung für ε ergibt sich mithin

$$\frac{1 + 2S^2 \cdot \mathfrak{Sin}^2 k'l}{2} = \frac{1 + 2S_1^2 \mathfrak{Sin}^2 (k' - \varepsilon')l}{1 + |Z'_-|^2}, \tag{5}$$

wo

$$Z'_- \equiv 2iS_1 \mathfrak{Sin}(k' - \varepsilon')l \cdot [\mathfrak{Cof}(k' - \varepsilon')l \cdot \cos(k + \varepsilon)d - D_1 \mathfrak{Sin}(k' - \varepsilon')l \cdot \sin(k + \varepsilon)d] \tag{6}$$

ist. Hier ist, wegen $U = \text{const}$, $\varepsilon' = \varepsilon k/k'$; S_1 und D_1 bedeuten die entsprechenden abgeänderten Werte von S und D.

Die Gleichung (5) reduziert sich sofort auf

$$|Z'_-| = 1,$$

zuzüglich Größen von der Ordnung $\varepsilon' l$, die gegen Eins vernachlässigt werden können. Ferner ist wegen (2) die Eckklammer in (6) schon von der Ordnung εd, so daß alle anderen Glieder in ε, die außen vorkommen, ebenfalls vernachlässigt werden dürfen, und wir haben (da Z'_- ja rein imaginär ist):

$$2S \cdot \mathfrak{Sin} \cdot k'l [\mathfrak{Cof}(k' - \varepsilon')l \cdot \cos(k + \varepsilon)d - D_1 \mathfrak{Sin}(k' - \varepsilon')l \cdot \sin(k + \varepsilon)d] = \pm 1.$$

Wir entwickeln bis zur ersten Potenz in ε, setzen (2) ein, machen dann die Näherung

$$\mathfrak{Sin} \cdot k'l \approx \mathfrak{Cof} \cdot k'l \approx e^{k'l}/2,$$

also auch

$$\operatorname{ctg} \cdot kd = D \cdot \mathfrak{Tg} \cdot k'l \approx D,$$

woraus folgt:

$$\sin \cdot kd \approx \pm 1/S, \tag{7}$$

* Die Möglichkeit, daß man durch Anwendung der Ungenauigkeitsrelation auf diese offenbar schmalen Energiebereiche zumindest die Größenordnung von λ erhalten sollte, ist erst in gemeinsamen Diskussionen mit Herrn Houtermans erkannt worden, die auch in vielen anderen Beziehungen diese Arbeit gefördert haben.

und erhalten endlich (da $D_1 \approx D + 2\varepsilon S^2/k'$ ist):

$$\pm 2e^{-2k'l} \approx \varepsilon \cdot [(1+D^2)d + 2S^2/k'] = \varepsilon \cdot S^2(d + 2/k'),$$

so daß

$$\varepsilon = \pm \frac{2ke^{-2k'l}}{S^2(kd + 2k/k')}$$

ist.

Aus (4) folgt dann die Endformel

$$\lambda = \frac{2k^2h}{\pi m(kd + 2k/k')} \cdot \frac{e^{-2k'l}}{S^2} = \frac{64\pi E}{h(kd + 2k/k')} \cdot \frac{(U-E)E}{U^2} \cdot e^{-2k'l}. \quad (8)$$

Dies ist aber genau die Formel, die man direkt unter Verwendung von komplexen Eigenwerten bekommt. Da diese Ausrechnung schon verschiedentlich gemacht wurde (und zwar mit etwas verschieden aussehenden Resultaten), wollen wir unser Ergebnis mit denjenigen einiger anderer Arbeiten vergleichen, was auch für das Folgende von Nutzen ist.

Der Vergleich mit dem Resultat von Fowler und Wilson† geschieht dadurch, daß man Zähler bzw. Nenner durch $4\pi\sqrt{2mE}/h = 2k$ dividiert und a an Stelle von $d/2$ setzt††. Somit geht (8) in die endgültige Formel der S. 497 ihrer Arbeit über.

Bei Atkinson und Houtermans††† ist die endgültige Formel (23) nur für ein Außenpotential $U = 2Z^*e^2/r$ anwendbar; in der Gestalt

$$\lambda = \frac{8E}{nh} \cdot \frac{\mu \cdot \sin^2 \mu\sigma}{\chi^2(\sigma)} \quad (9)$$

ist jedoch die ganze Wirkung des Coulombfeldes nur in dem $\chi(\sigma)$ enthalten. Setzen wir also [vgl. (3)]

$$\chi^2(\sigma) = |\psi_{II}|^2_{x=b} = S(S+D)e^{2k'l}/2,$$

sowie auch $\sigma = kd/2$, und $\mu = 1$ (da hier $U_0 = 0$ ist), so sollte auch diese Formel in Übereinstimmung mit (8) sein. Wir bekommen:

$$\lambda = \frac{8E}{nh} \cdot \frac{2e^{-2k'l}}{S(S+D)} \cdot \frac{(1 - \cos \cdot kd)}{2}.$$

Nun war schon n ganzzahlig, so daß durch die Verdoppelung†† eine gerade Anzahl $n' = 2n$ an Bäuchen entsteht. Bei geradem n' aber muß man,

† l. c., S. 496/97.

†† Will man nämlich unser Modell mit einem „einseitigen" Modell vergleichen, so muß man erst dieses durch Spiegelung verdoppeln. Dadurch wird sowohl das $\int \psi\bar{\psi}$ wie auch der Teilchenstrom verdoppelt, also λ nicht beeinflußt.

††† R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **58**, 478, 1929.

wie leicht einzusehen, das untere Vorzeichen in (7) wählen, also $\cos \cdot kd = -D/S$ setzen. Es ist also

$$\lambda = \frac{32\pi E}{n\pi h} \cdot \frac{(U-E)E}{U^2} \cdot e^{-2k'l}.$$

Dies stimmt insofern mit (8) überein, als $n\pi = kd/2 + k/k'$ gesetzt werden darf, ist also für nicht zu große Werte von k/k'* eine recht gute Näherung. In wirklich vorkommenden Fällen hätte man ja an Stelle von $k/k' = \left(\frac{E}{U-E}\right)^{\frac{1}{2}}$ eine Größe wie etwa $\left(\frac{E-U_0}{U_{max}-E}\right)^{\frac{1}{2}}$ zu setzen (vgl. die Fig. 1 bei Atkinson und Houtermans, S. 484); bei $n = 1$ ist dann der Fehler in λ wohl immer $< 1\%$, der Fehler also im Radius sehr weit unter dem Meßfehler in der Teilchengeschwindigkeit.

Praktisch genau dieselbe Näherung wurde in der genannten Arbeit gemacht**; die genaue Formel für den dort betrachteten Fall (Coulombpotential außen) auszuarbeiten, lohnt sich, wegen der damit verknüpften Verwicklung, ersichtlich nicht.

Somit ist die Richtigkeit unserer Behauptung dargetan, und gleichzeitig die (etwas unerwartete) Übereinstimmung zwischen den Formeln von Fowler und Wilson und von Atkinson und Houtermans erwiesen. Auf ganz andere Weise hat auch M. Born*** eine Formel für λ gewonnen, die, wie er mir freundlichst mitgeteilt hat, von Herrn W. R. Andress ebenfalls in wesentlicher Übereinstimmung mit dem Resultat von Fowler und Wilson gefunden worden ist. Es gibt also vier prinzipiell etwas verschiedene Methoden, die Zerfallskonstante zu berechnen, die alle dasselbe Resultat liefern; von diesen scheint die Methode von Atkinson und Houtermans (Anwendung des Erhaltungssatzes bei komplex angenommenen Eigenwerten, also prinzipiell die Gamowsche Methode) die einfachste zu sein, falls das Potential nicht rechteckig schematisiert wird.

Die Formel (9), die trotz ihrer Einfachheit für jede Quantenzahl und jede Bodenhöhe U_0 innen stimmt und nur eine unwesentliche Näherung enthält, stimmt auch (unter Umständen sogar noch besser) für praktisch irgendeinen Potentialverlauf außen****; beschränkt ist sie nur noch auf

---

* Es ist bei geradem n' $\mathrm{tg} \cdot kd/2 = -k/k'$, und bei ungeradem n' $\mathrm{tg} \cdot kd/2 = +k'/k$.

** l. c., S. 486/87.

*** M. Born, ZS. f. Phys. 58, 306, 1929.

**** Z. B. könnte man sie auf das Potential anwenden: $U = \frac{2Ze^2}{r} - \frac{2pe^2}{r^4}$, bis zum zweiten Punkte herab, wo $U = E$ ist, und $U = U_0 < E$ für kleinere

rechteckigen Verlauf innen. Bei Nichtcoulombfeld außen muß natürlich das $\chi(\sigma)$ anders angesetzt werden und eine passende Stetigkeitsbedingung (nur aber für den reellen Teil von χ*) an Stelle der Gleichung (21) von Atkinson und Houtermans gefunden werden.

Von der Formel von Kudar** unterscheiden sich diese Resultate um einen Faktor $k'd/2 + 1 \approx n\pi k'/k > 4$, der wohl einer unzulässigen Vereinfachung entspringt. Die etwas unübersichtlichere Formel von Sexl*** ist nicht zum Vergleich herangezogen, weil sie, wie in der Arbeit von Atkinson und Houtermans gezeigt wurde, schon prinzipiell unrichtig ist. An dieser Feststellung wird auch durch die ausführliche Erwiderung von Herrn Sexl**** nichts Wesentliches geändert, obwohl zugegeben werden muß, daß damals der Fehler versehentlich etwas falsch geschildert wurde: die Verletzung der Grenz- bzw. Stetigkeitsbedingungen geschieht ja nicht an der Stelle $r = r_0$, sondern im Nullpunkt bzw. an der Stelle $r = -r_0$ oder $r = -\infty$, je nachdem, ob bzw. wie das Modell nach links hin ergänzt werden soll. Die Sexlsche Formel bietet also keine wesentlichen Vorteile gegenüber derjenigen von Gamow und Houtermans†, die ja keineswegs streng richtig sein sollte.

Zur Resonanzfrage ist noch zu bemerken: Vergleicht man unser Modell mit einem ähnlichen ungedämpften Modell (also mit einem, bei dem das U ungeändert, das l aber sehr viel größer ist), so ist im allgemeinen das Resonanzmaximum ein wenig verschoben. Man kann aber nicht auch aus dieser Verschiebung ohne weiteres auf die Dämpfung schließen. Die Bestimmungsgleichung für E bei dem ungedämpften Modell ist $\operatorname{ctg} \cdot kd = D$, während das gedämpfte Modell $\operatorname{ctg} \cdot kd = D \cdot \mathfrak{Tg} \cdot k'l$ ergab; die Änderung in dem Werte von k ist also von D abhängig und verschwindet, wenn $D = 0$ ist (d. h. falls $k = k'$, also $E = U/2$ ist). Es gibt ja keine gewöhnliche optische Analogie in dieser Beziehung: wir haben sozusagen zwei fast vollkommen spiegelnde Schichten, deren Durchlässigkeit zwar von ihrer Dicke

---

r-Werte, also auf ein Potential, das bei $r = s$ zunächst ansteigt. Auf diese Weise hätte man gute Aussicht, das wirkliche Verhalten des Potentialmaximums zu untersuchen, was bei Atkinson und Houtermans nur schätzungsweise unternommen werden konnte (S. 491—493).

* Schaltet man den Erhaltungssatz aus, so muß hier auch der imaginäre Teil, also eine zweite Näherung, ausgearbeitet werden.

** J. Kudar, ZS. f. Phys. **53**, 99, 1929.

*** T. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 67, 1929.

**** T. Sexl, ebenda **59**, 579, 1930. Diesen Bemerkungen schließt sich auch Herr Houtermans an.

† G. Gamow und F. G. Houtermans, ebenda **52**, 502, 1928; **58**, 493, Fußnote, 1929.

abhängt, die aber mehrere Wellenlängen dick sind und doch absolut keine Absorption aufweisen. Man sollte eher an eine Saite denken, die zwischen fast elastisch federnden Enden gespannt ist.

II. Jetzt betrachten wir die Frage der Teilchendurchlässigkeiten der Wände in verschiedenen Fällen. Prinzipiell kann man diese im rein stationären Problem nicht aus den ψ-Verhältnissen berechnen: es fehlt im allgemeinen eine Bedingung, so daß zwischen einfach reflektierten Teilchen und Teilchen, die zwar hineingelangen, dann aber sofort wieder herausgeschleudert werden, keine Entscheidung getroffen werden kann. Diese Zweideutigkeit ist aber in gewissen Fällen aufgehoben. Verschwindet z. B. der Zustrom auf der einen Seite einer Wand, so ist die Durchlässigkeit einfach durch das Verhältnis der $|\psi\overline{\psi}|$-Werte an beiden Seiten gegeben; dies gilt immer für die linke Wand bei unserem Modell. Verschwindet dagegen nur der wegfließende Strom auf der einen Seite einer Wand, so sind die zwei Durchlässigkeiten dieser Wand, nach den zwei Richtungen hin, Null bzw. Eins; dies ist der Fall bei der rechten Wand unseres Modells, wenn Resonanz vorliegt.

In allen anderen Fällen ist aber die Teilchendurchlässigkeit innerhalb gewisser Grenzen ganz unbestimmt. Bei unserem Modell könnte die Durchlässigkeit der rechten Wand nach außen im Nichtresonanzfalle zwischen 0 und 1 liegen; dementsprechend müßte dann die Durchlässigkeit nach innen zwischen $e^{-4k'l}$ und $e^{-2k'l}$ liegen, da der Bruch des einfallenden Stromes, der ungehindert in den Raum I gelangt, nur $e^{-4k'l}$ ist und das Verhältnis $|\psi_{II}|^2/|\psi_{III}|^2$ etwa $e^{-2k'l}$ beträgt. Da das Teilchen ja hier nicht für den Kern „paßt", ist man versucht, die Durchlässigkeit nach außen groß anzusetzen, so daß die Eindringungswahrscheinlichkeit von der Ordnung $e^{-2k'l}$, also doch durch die Gamowsche Formel genähert gegeben wäre.

Wenn wir uns auf diesen Standpunkt stellen, so haben wir im ganzen eine Mauer um das Kerninnere, die wahrscheinlich eine allgemeine, sehr geringe Durchlässigkeit nach innen besitzt, und außerdem sozusagen „Löcher" aufweist, die zwar sehr klein, dafür aber in der Mitte völlig durchlässig sind. Fragen wir, wie groß im Mittel der Beitrag dieser Löcher zur Eindringung ist, so ist er einfach durch die Wahrscheinlichkeit gegeben, bei nichtvorausgesagter Energie zufällig ein Loch zu treffen, also etwa eine Wahrscheinlichkeit $W = \Delta E/E$. Freilich ist es nicht von vornherein sicher, daß man hierfür das früher gewonnene ΔE verwenden kann, wenn es auch naheliegt; es wäre denkbar, daß die Abnahme der Intensität innen, mit abnehmender Resonanz, eher auf eine zunehmende Durchlässigkeit

nach außen als auf eine abnehmende Durchlässigkeit nach innen zurückzuführen wäre. Dann müßte aber die Durchlässigkeit nach außen von 0 über $e^{-2k'l}$ hinaus bis etwa $\frac{1}{2}$ in dem kleinen Energiebereich $\Delta E/2$ gewachsen sein, während die Durchlässigkeit nach innen noch nicht von 1 auf $\frac{1}{2}$ gesunken wäre; es ist eher zu erwarten, daß eine Durchlässigkeit nach außen, die wesentlich größer als $e^{-2k'l}$ ist, nur dann möglich ist, wenn eine verhältnismäßig sehr große Amplitude außen vorhanden ist, was hier, gerade in der Nähe eines Resonanzmaximums, keineswegs zutrifft. Wir wollen also ruhig $\Delta E = h\lambda/2\pi$ setzen, so daß die „Treffwahrscheinlichkeit"

$$W = \frac{h\lambda}{2\pi E} = \frac{4}{n\pi S^2} \cdot e^{-2k'l}$$

ist, was durchaus mit der (nur qualitativen) Gamowschen Formel vergleichbar ist.

Falls also bei Eindringungsmessungen die Energie nicht sehr genau gemessen wird und die Eigenwerte ziemlich dicht liegen, so werden die Resonanzeindringungen einfach die Gamowschen Eindringungen vortäuschen. Bei den Zertrümmerungsversuchen ist allerdings diese Bedingung wahrscheinlich nicht erfüllt: die Ungenauigkeit der Energiemessung ist wohl nicht so groß, wie der wahrscheinliche Abstand zweier benachbarter Eigenwerte, so daß man in den noch etwas unsicheren Messungen doch schon Maxima erwarten dürfte, falls keine anderen Umstände zu berücksichtigen wären.

Was aber die erste Arbeit von Atkinson und Houtermans* angeht, so dürfte die Anwendbarkeit der Gamowschen Formel, die von Kudar angezweifelt worden ist**, doch hinreichend berechtigt sein. Freilich ist unser Modell nicht ohne weiteres geeignet, auf drei Dimensionen umgedeutet zu werden: man müßte ein einseitiges Modell annehmen, wobei man auch dann nur den Fall schematisiert hätte, daß die azimutale Quantenzahl gleich Null wäre. Tut man nun dies, so sind die meisten Durchlässigkeiten in noch weiterem Maße als jetzt unbestimmt, haben aber die hier betrachteten Werte als obere Grenzen.

Wenn nun in der Tat keine Maxima bei der Zertrümmerung vorhanden sind, so kann das noch zwei Gründe haben. Erstens ist die bare Existenz eines Teilchens mit der richtigen Energie noch keineswegs hinreichend, um einen Resonanzfall zu schaffen. Kudar schließt aus seinen Be-

---

* „Zur Frage der Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen." ZS. f. Phys. **54**, 656, 1929.

** J. Kudar, ZS. f. Phys. **60**, 296, 1930.

trachtungen*: „Zum Wiederaufbau eines radioaktiven Atomkerns ist also nichts anderes nötig, als daß zwischen dem Kern und einem α-Teilchen ein (nahezu zentraler) Zusammenstoß stattfindet, wobei die relative Geschwindigkeit dem nichtbesetzten positiven α-Eigenwert des Kerns entspricht;" es ist aber in unserem Falle sicher auch nötig, daß der Zustrom solcher Teilchen eine Zeit von der Ordnung $1/\lambda$ überdauert hat**, damit der stationäre Zustand überhaupt erreicht sei; im Kudarschen Falle genügt selbst dies noch nicht, sondern der Zustrom muß während einer langen Zeit dauernd mit der exponentiellen Konstante λ zugenommen haben, was ganz bestimmt keinen wirklichen Verhältnissen entspricht.

[Außerdem aber bleiben gegen die Kudarsche Theorie die Einwände gültig, erstens, daß die Schmalheit des zulässigen Energiebereiches eben doch nur ein Vortäuschen der Gamowschen Formel erlaubt, und zweitens, wie bei Atkinson und Houtermans gezeigt wurde, daß in thermodynamischem Gleichgewicht α-Teilchen mit genügender Energie selbst in einem Sterninnern nicht vorkommen. Nimmt man an, es gebe in der Sonne 10^{60} He-Atome, die sich alle mit der mittleren Geschwindigkeit 10^8 cm/sec bewegen und eine mittlere freie Weglänge gegen radioaktive Atomkerne von nur 1 mm haben, so gäbe es noch nicht 10^{70} Zusammenstöße pro Sekunde; von diesen hätten nur 10^{-540} eine überhaupt genügende Energie (geschweige denn eine genau passende), so daß in den letzten 10^{12} Jahren die Wahrscheinlichkeit eines einzigen aufbauenden Stoßes in der Sonne noch nicht 10^{-450} wäre; in der ganzen Welt wäre ja in dieser Zeit noch kein derartiger Stoß zu verzeichnen gewesen. Natürlich gibt es infolge spezieller Ursachen tatsächlich eine Anzahl schneller α-Teilchen; was aber die Nernstsche Hypothese, die Kudar rechtfertigen will, angeht, so nützt uns nur das thermodynamische Gleichgewicht.]

Immerhin scheint die Theorie die Möglichkeit zu bieten, daß man künstlich die radioaktiven Elemente wiederaufbauen könnte, indem man sich der schnellen α-Teilchen bedient, die von anderen radioaktiven Substanzen her zur Verfügung stehen. Man sollte nämlich die Abklingung eines radioaktiven Stoffes verhindern können, indem man ihn mit fremden α-Teilchen derjenigen Energie beschießt, die seine eigenen α-Teilchen wirklich besitzen (wegen des Rückstoßverlustes müßte man entweder eine Hilfsspannung von einigen hunderttausend Volt hinzuziehen, oder eine

* l. c., S. 296.

** Die ψ-Funktion im Kerninnern nimmt zu wie $1 - e^{-\lambda t/2}$ (R. H. Fowler und A. H. Wilson, l. c., S. 499).

aktivere Substanz als Quelle der Teilchen gebrauchen). Dann werden im Gleichgewicht soviel Atome wiederaufgebaut, als zerfallen; das sind aber in der Tat nur noch verschwindend wenig. Läuft nämlich ein Teilchen, das die richtige Energie hat, durch die äußeren Schalen auch nur eines anderen Atoms, ehe es einen Kern trifft, so verliert es etwa 1 bis 10 Volt, während die Breite der Resonanzlinie, wie man leicht einsieht, niemals 10^{-9} Volt übertrifft. Man hat also eine Ausbeute, als ob die Energieverteilung der α-Teilchen nur 1 Volt wäre und Kerntreffer mit der richtigen Energie immer nur in der ersten Atomschicht der bestrahlten Substanz zu erfolgen hätten; von den α-Teilchen können also selbst bei den größten λ-Werten nur etwa $10^{-9} \cdot 10^{-8}$ wirksam sein, die bestrahlte Substanz wird nur auf einer Aktivität $< 10^{-17}$ von der der Strahlenquelle erhalten.

Die Notwendigkeit, wenigstens eine Zeit $1/\lambda$ hindurch ständig zu beschießen, ist auch bei der künstlichen Zertrümmerung gegeben, wenn man Gleichgewichtsbetrachtungen aufstellen will. Ist das Gleichgewicht noch nicht erzielt, so ist die Wechselwirkung der entgegengerichteten Wellenzüge, die die große Resonanzdurchlässigkeit bewirkt, noch nicht voll, ja vielleicht gar nicht zustande gekommen. Da erst eine „Lochdurchlässigkeit" gleich Eins einer „Locheindringung" entspricht, die die mittlere Eindringung durch Hinzufügen etlicher Maxima etwa verdoppelt*, wären die Maxima zunächst kaum irgendwie wahrzunehmen.

New Brunswick, N. J., Rutgers Univ. Phys. Dept., Mai 1930.

* Oder um 10% erhöht, oder vielleicht verzehnfacht.

Über die Widerstandsänderung von dünnen Wismutschichten im Magnetfelde.

Von **Friedrich Groß** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1930.)

Im Magnetfeld (28800 Gauß) wird die Widerstandsänderung von blanken und grauen Bi-Schichten in Abhängigkeit von der Herstellungsart, der Dicke (bis 6 μ) und der Lage relativ zu den magnetischen Kraftlinien untersucht. Es werden Schichten gefunden, die bei einem Widerstand von einigen Ohm eine Widerstandsänderung von 90 bis 100% aufweisen gegenüber 140% einer Bi-Spirale; sie ermöglichen ein „punktförmiges" Ausmessen des Feldes.

Die bequeme Methode der Ausmessung eines Magnetfeldes durch die Widerstandsänderung einer Wismutspirale leidet bekanntlich an dem Mangel, daß die Spirale eine erhebliche Flächenausdehnung besitzt und daher ein Ausmessen des Feldes Punkt für Punkt nicht gestattet. Die von der Firma Hartmann und Braun in den Handel gebrachten Bi-Spiralen haben immer noch einen Durchmesser von etwa 5 mm, also eine Fläche von etwa 20 mm^2.

In erheblich kleineren Dimensionen kann man den Meßkörper verwenden, wenn man dem Bi die Form einer Schicht gibt. Die bisherigen Untersuchungen an Bi-Schichten zeigen jedoch, daß die Widerstandsänderung dieser im Magnetfeld viel geringer ist* als die einer Bi-Spirale und außerdem von der Schichtdicke abhängt.

Patterson** fand an seinen durch kathodische Zerstäubung gebildeten Schichten von $4 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke eine Zunahme der Widerstandsänderung von 0,01 bis 0,8% in einem Magnetfeld von etwa 27000 Gauß***. Dickere Bi-Schichten wurden von ihm nicht untersucht. da sie keinen Glanz mehr hatten, sondern aus einer grauen Masse bestanden. Die Zunahme der Widerstandsänderung mit wachsender Schichtdicke wurde von J. J. Thomson**** dadurch erklärt, daß die freie Weglänge der

---

* D. Goldhammer, Wiedem. Ann. **31**, 360, 1887; **36**, 804, 1889 (gegossene Schichten); E. van Aubel, Arch. sc. phys. et nat. **33**, 222, 1895 (elektrolytisch niedergeschlagene Schichten); L. F. Curtiss, Phys. Rev. **18**, 255, 1921 (Spritzverfahren).

** J. Patterson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **9**, 118, 1901 und Phil. Mag. (6) **3**, 643, 1902 (kathodisch zerstäubte Schichten).

*** Eine Bi-Spirale erfährt im gleichen Felde eine Widerstandsänderung von ungefähr 140%.

**** J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **9**, 120, 1901.

Elektronen in genügend dünnen Schichten kleiner wird. Andere Beobachter* fanden später für kathodisch zerstäubte Schichten keine oder nur eine geringe Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld (16000 Gauß), konnten aber durch nachträgliches Erwärmen der Schichten eine Änderung von 10 bis 15% erzielen.

Wesentlich höhere Widerstandsänderung im Magnetfeld zeigten die $^1/_2$ bis 1 mm dicken Bi-Schichten, die Kapitza** neuerdings durch Verdampfen von Bi im Vakuum herstellte. Auch er fand, daß dicke Bi-Schichten eine graue Masse bilden; sie hatten hohen spezifischen Widerstand für den elektrischen Strom und einen negativen Temperaturkoeffizienten. Kapitza hält dies graue Bi für amorph***. Wurde dagegen die Auffangeplatte während des Verdampfens auf etwa 200° C erwärmt, so hatte die Schicht ein kristallines Aussehen, der spezifische Widerstand**** war $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ und der Temperaturkoeffizient war nicht mehr negativ. Das graue Bi hatte im Magnetfeld eine geringere Widerstandsänderung als das unter Erwärmen gebildete. Die Angaben früherer Beobachter, daß sich der Widerstand dünner Bi-Schichten im Magnetfeld nicht oder nur wenig ändert, führt Kapitza auf das Vorhandensein von amorphem Bi zurück, das keine Widerstandsänderung zeigen soll.

Obwohl der Widerstand der erwärmten Schichten sich in einem Felde von etwa 28000 Gauß um 80 bis 90% änderte†, sind diese praktisch auch wieder nicht brauchbar, da sie bei der großen Dicke ($^1/_2$ bis 1 mm) so geringen Widerstand besitzen, daß dessen Messung besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert.

Bevor die Arbeit von Kapitza erschien, hatte ich gefunden††, daß sich auch der Widerstand dünner Bi-Schichten im Magnetfeld erheblich ändert, wenn man die Herstellungsbedingungen geeignet wählt.

---

* J. A. Becker und L. F. Curtiss, Phys. Rev. **15**, 457, 1920; F. K. Richtmyer und L. F. Curtiss, Phys. Rev. **14**, 536, 1919; **15**, 465, 1920; L. F. Curtiss, ebenda **17**, 235, 1921.

** P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 413, 428—430, 1928.

*** Auch nach H. Kahler, Phys. Rev. **18**, 210, 1921, ist sublimiertes Bi amorph. Man vgl. auch ZS. f. Krist. **65**, 58, 1927, Strukturberichte.

**** Nach F. Kohlrausch (Lehrbuch der prakt. Physik) ist der spezifische Widerstand des Bi $1{,}2 \cdot 10^{-4}$. P. Kapitza gibt a. a. O. (S. 368) an für einen Bi-Kristall senkrecht zur Hauptspaltfläche $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ und parallel dazu 1,07 bis $1{,}14 \cdot 10^{-4}$. Die Bi-Drähte von Hartmann und Braun haben einen spezifischen Widerstand von $1{,}98 \cdot 10^{-4}$ bei einem Durchmesser $d > 1$ mm und $1{,}48 \cdot 10^{-4}$ für $d < 0{,}5$ mm.

† P. Kapitza, a. a. O., S. 413, Fig. 14.

†† Man vgl. die vorläufige Mitteilung ZS. f. Phys. **50**, 740, 1928.

Hierüber soll im folgenden berichtet werden. In einem weiteren Abschnitt wird dann auf Grund mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen eine Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der Schichten gegeben werden.

I. Herstellungsarten von Bi-Schichten und deren Widerstandsänderung im Magnetfelde. Die zu untersuchenden Schichten wurden auf folgende Weise hergestellt:

1. durch Verdampfen des Bi im Vakuum in einem Glasgefäß aus einem Tiegel, der mit einem elektrisch geheizten Glühdraht umwickelt war;

2. durch Verdampfen des Bi im Vakuum in einem Quarzgefäß, das von außen geheizt wurde;

3. durch kathodische Zerstäubung im strömenden Wasserstoff;

4. durch Verdampfen des Bi im Vakuum durch induktive Heizung mit hochfrequenten Wechselströmen.

1a. Durch den Boden eines zylindrischen Glasgefäßes von 6 cm Durchmesser und 30 cm Länge wurde mittels Schliffes der Schmelztiegel aus MgO (Nr. 05134 der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Höhe 2 cm, Öffnung 0,9 cm) eingesetzt. Der obere Teil des Glasgefäßes war als Dewargefäß ausgebildet. Die Auffangeplatte wurde an den flachen Boden dieses durch ein Schablonenblech mit Federn angedrückt. Zwischen Auffangeplatte und Glasboden befand sich immer ein Cu-Blech. Die Auffangeplatte bestand aus sorgfältig gereinigtem Glas verschiedener Dicke (1 mm, 1×10^{-1} mm und etwa 2×10^{-3} mm, Länge 20 mm, Breite 5 mm), sie befand sich 2,7 bis 8 cm über dem Tiegel. Der Tiegel war mit etwa zehn Windungen W-Draht* von 0,2 mm Durchmesser umwickelt und wurde mit etwa 2,5 Amp. geheizt (40 bis 35 Watt). Das verdampfende Bi** schlug sich auf der Auffangeplatte nieder. Durch Veränderung der Verdampfungszeit wurden verschieden dicke Bi-Schichten gebildet; die Dicke wurde durch Wägung bestimmt. Während des Prozesses arbeitete dauernd die Diffusionspumpe; die Quecksilberdämpfe wurden mit flüssiger Luft ausgefroren. Das McLeod zeigte beinahe Klebevakuum. Die Schliffe wurden mit Pizein gekittet.

Größter Wert wurde selbstverständlich auf guten Kontakt gelegt zwischen der Bi-Schicht und den Stromzuführungen für die spätere Widerstandsmessung. Unter Klemmkontakte wurden immer „Platinkissen" untergelegt aus mehrmals zusammengefaltetem dünnem Pt-Blech. Meist

* Der W-Draht wurde in dankenswerter Weise von Herrn Ewest (Osram, Berlin) zur Verfügung gestellt.

** Chemisch reines Bi von Merck-Darmstadt.

waren die Enden der dickeren Glasplättchen platiniert, an diesen Enden die Zuführungsdrähte angelötet und das Ganze verkupfert. Dabei mußte man jedoch darauf achten, daß beim Übergang vom Cu zu der mit Bi zu bedeckenden Glasfläche keine vorspringende Ecke vorhanden war. In diesem Falle schlug sich das Bi an den Spitzen nieder, so daß die Umgebung an Bi-Dampf verarmte und dünne Übergangsstellen entstanden*.

Die erhaltenen Schichten waren bis zu etwa 0,3 μ Dicke blank, dickere waren mehr oder weniger grau.

Es wurde nun ohne Rücksicht auf das Aussehen der Schichten ihre Widerstandsänderung in einem Magnetfeld von etwa 28800 Gauß mit der Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Fig. 1

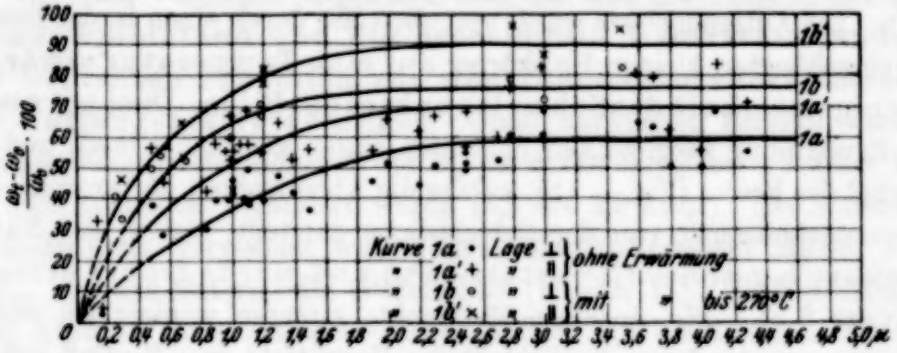


Fig. 1.

(Kurve 1a) eingetragen; die Abszissen sind die Dicken der Schichten in μ, die Ordinaten die prozentualen Widerstandsänderungen. w_0 bedeutet Widerstand ohne Feld, w_f Widerstand mit Feld.

Die Ergebnisse waren:

Die prozentuale Widerstandsänderung wuchs mit zunehmender Schichtdicke von Null bis zu einem Sättigungswert (im Mittel etwa 60%), der bei Schichtdicken von etwa 3 μ erreicht wurde.

Die prozentuale Widerstandsänderung war abhängig von der Lage, in der sich die Schicht im Magnetfeld befand.

Der elektrische Strom durchfloß die Schicht (Länge 20 mm, Breite 5 mm), der Länge nach und war immer senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien gerichtet. Der Effekt war dann kleiner, wenn die Schicht senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien (Kurve 1a), als wenn sie durch

* Vielleicht kommt hier der von J. Wulff (Naturwissensch. **17**, 389, 1929) gefundene Zusammenhang zwischen Krümmungsradius der Auffangefläche und Niederschlagsdicke in Betracht.

Drehung um 90° um die Längsachse parallel zu den Kraftlinien stand (Kurve 1a'). Die beiden Lagen werden im folgenden mit Lage $\perp$ und Lage $\parallel$ bezeichnet*.

Der spezifische Widerstand nahm mit wachsender Schichtdicke von beliebig hohen Werten ab bis zu einem Grenzwert (etwa $2{,}1 \cdot 10^{-4}$) bei einer Schichtdicke von etwa $3\,\mu$.

Aus der Fig. 1 geht hervor, wie stark die Messungen voneinander abweichen. Durch Häufung der Meßpunkte konnte jedoch der Verlauf der Kurven näherungsweise festgelegt werden.

Um das Grauwerden der dicken Schichten zu verhindern, wurden die Temperaturverhältnisse an der Auffangeplatte geändert.

1b. Die Auffangeplatte wurde von oben her durch einen in das Dewargefäß eingehängten kleinen Heizkörper auf eine Temperatur erwärmt, die wenig unterhalb des Schmelzpunktes des Bi lag. Diese mit zusätzlicher Erwärmung hergestellten Schichten waren sämtlich blank und für sie verlief die Kurve (Fig. 1, 1b), welche die Abhängigkeit der prozentualen Widerstandsänderung von der Schichtdicke darstellt, steiler, der Sättigungswert lag höher (75% statt 60%) und wurde früher erreicht ($2\,\mu$ statt $3\,\mu$). Die einzelnen Meßpunkte streuten weniger als vorher. Wiederum war die Lage der Schicht im Magnetfeld von Einfluß auf die Größe der Widerstandsänderung im gleichen Sinne wie vorher (Kurve 1b, Lage $\perp$, Kurve 1b', Lage $\parallel$, Fig. 1). Der spezifische Widerstand betrug für dicke Schichten ($> 1\,\mu$) nur noch $1{,}8 \cdot 10^{-4}$.

1c. Wurde die Auffangeplatte mit flüssiger Luft gekühlt**, so wurden die Schichten mehr oder weniger blank; das hing wahrscheinlich von der mehr oder weniger gleichmäßigen Kühlung der Platte ab. Die Entfernung des Tiegels von der Auffangplatte betrug bei diesen Versuchen immer 8 cm, und es wurden nur Glasplättchen von 0,1 mm Dicke verwendet. Diese Schichten zeigten eine etwas geringere prozentuale Widerstandsänderung im Magnetfeld als die ohne Kühlung hergestellten. Die Abhängigkeit der prozentualen Änderung von der Lage der Schicht im Magnetfeld blieb bestehen und der spezifische Widerstand hatte hohe Werte.

---

* Die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Lage im Magnetfeld ist auch schon von Goldhammer (a. a. O., S. 364) für gegossene Bi-Schichten beobachtet worden. Zur Erklärung siehe S. 534.

** Dieses Verfahren schlug mir Herr Friedrich Klaiber-Tübingen in einem Briefe vom 31. August 1927 vor. Ich danke ihm auch an dieser Stelle für seine Mitteilung.

1d. Es war früher beobachtet worden*, daß die Schichten vollständig grau werden, wenn man unter dem Schmelztiegel einen Reflektor aus Cu-Blech anbrachte, der die Strahlung des Tiegels auf die Auffangeplatte konzentrierte. Dabei bildete sich der Tiegel selbst als ein dunklerer, nicht so grauer Kreis ab. Es wurde daher die Auffangeplatte der Einwirkung der Strahlung des Glühdrahtes entzogen, indem der Tiegel mit einem Schutzrohr aus Marquardtscher Masse umgeben und mit einem durchlöcherten Deckel zugedeckt wurde. Die zur Verdampfung des Bi erforderliche Stromstärke betrug dann nur noch 1,8 Amp. Die Schichten wurden ziemlich blank, hatten jedoch eine geringe Widerstandsänderung im Magnetfeld, bei 2 μ Dicke erst 20%.

Bei allen Versuchen zeigte sich also, daß das Aussehen, der spezifische Widerstand und die prozentuale Widerstandsänderung der Schichten erheblich von den Temperaturverhältnissen an der Auffangeplatte abhingen. Ohne merklichen Einfluß waren die Verdampfungsgeschwindigkeit des Bi, die durch verschieden starkes Heizen des Schmelztiegels verändert wurde (2,5 bis 2,9 Amp.); das Material des Schmelztiegels, verwendet wurde MgO, Marquardtsche Masse, Fe und SiO_2, und das Material des Glühdrahtes (*W* oder Pt). Eine Abhängigkeit vom Abstand Schmelztiegel—Auffangeplatte (2,7 bis 8 cm) und von der Dicke der Auffangeplatte machte sich nur bei den Versuchen bemerkbar, bei denen die Auffangeplatte mit flüssiger Luft gekühlt wurde, in dem Sinne, daß bei Abständen < 8 cm und Glasplättchen dicker als 0,1 mm die Kühlung wirkungslos blieb.

Das Glasgefäß hatte zwei mit Pizein gekittete Schliffe. Wenn auch diese Kittstellen mit Wasser gekühlt wurden, war ein mäßiges Warmwerden bei längeren Verdampfungszeiten nicht zu vermeiden. Ferner war die Heizung der Auffangeplatte durch den Glasboden zu ungleichmäßig und konnte nicht beliebig erhöht werden. Die Versuchsanordnung wurde daher verbessert durch Verwendung eines Quarzgefäßes.

2. Das zylindrische Quarzgefäß von 4 cm Durchmesser und 11 cm Länge war am unteren Ende verjüngt und zu einem Schmelztiegel ausgebildet, Länge 2 cm, Durchmesser 1 cm. Ein seitlicher Ansatz führte zur Pumpe, ein zweiter trug den Halter mit Auffangeplatte. Die zwei benötigten Kittstellen waren 12 cm vom Gefäß entfernt, gekittet wurde mit weißem Siegellack. Die Dämpfe der Kittstellen wurden durch Ansatzröhren abgesaugt, die in flüssige Luft tauchten. Die Auffangeplatte wurde

* ZS. f. Phys. **31**, 644, 1925.

an eine 2 mm dicke Cu-Platte angepreßt, auf deren Rückseite sich der Heizkörper (Pt-Draht zwischen Glimmer) befand. Über die Auffangeplatte konnte magnetisch ein Schutzrohr geschoben werden. Der Tiegel wurde durch einen darüber geschobenen kleinen elektrischen Ofen geheizt, Stromstärke 3,75 Amp. Das ganze Quarzgefäß war außen mit zahlreichen Windungen von Konstantandraht umwickelt und wurde mit 3 Amp. ausgeheizt. Der Heizstrom der Auffangeplatte variierte zwischen 0,7 und 1,7 Amp. Während der Verdampfung wurde der Heizstrom des Gefäßes ausgeschaltet, dann betrug die Temperatur auf der Auffangeplatte bei 0,9 Amp. etwa 270° C (Schmelzpunkt des Bi). Das Mac Leod zeigte während des Verdampfens des Bi 15 mm Klebevakuum; es war also gegen die Versuche im Glasgefäß eine Verbesserung des Vakuums erreicht.

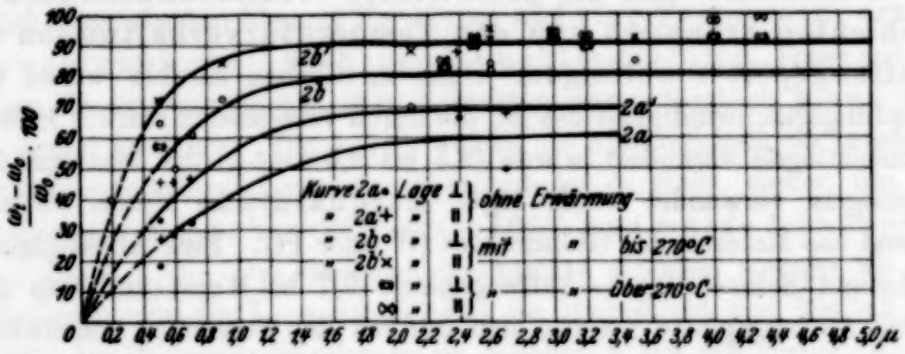


Fig. 2.

2a. Die Schichten wurden fast sämtlich auf Glashäutchen von ungefähr 2 μ Dicke hergestellt, zunächst ohne Heizung der Auffangeplatte und des Gefäßes. Sie waren dann blank, hatten jedoch bei größerer Dicke einen schwachen grauen Schleier. Diese Schichten verhielten sich im Magnetfeld (28800 Gauß) wie die im Glasgefäß (1a) hergestellten: Fig. 2, Kurve 2a für Lage $\perp$ und Kurve 2a' für Lage $\parallel$.

2b. Wurde die Auffangeplatte schwach geheizt (bis dicht unterhalb des Bi-Schmelzpunktes), so waren die Schichten ganz blank und hatten im Magnetfeld eine Widerstandsänderung von etwa 80% (Fig. 2, Kurve 2b für Lage $\perp$) und 90% (Kurve 2b' für Lage $\parallel$). Ihr spezifischer Widerstand war in Übereinstimmung mit den Angaben von Kapitza* $1{,}7 \cdot 10^{-4}$. Der Sättigungswert wurde bei geringerer Schichtdicke erreicht als vorher (1,5 μ gegen 3 μ).

* P. Kapitza, a. a. O., S. 429.

2c. Wurde die Heizstromstärke der Unterlage bis auf 1,7 Amp. gesteigert, so waren dünne und dicke Schichten grau und die Widerstandsänderung im Magnetfeld betrug 90% und darüber, der höchste beobachtete Wert war 99%. In Fig. 2 sind die Meßpunkte, welche sich auf diese Schichten beziehen, durch Klammern gekennzeichnet. Die Abhängigkeit des Effektes von der Lage der Schicht im Magnetfeld verschwand für diese grauen Schichten oder wurde doch ganz gering. Während sonst alle Schichten auf der Rückseite (durch die Glasplatte gesehen) blank waren, waren diese auch hier fast grau. Der spezifische Widerstand betrug 1,6 bis $1{,}7 \cdot 10^{-4}$.

3. Es wurden außerdem noch Schichten durch kathodische Zerstäubung im strömenden Wasserstoff von 0,5 mm Hg Druck hergestellt. Diese waren anfangs blank, wurden bei größerer Schichtdicke grau und zeigten in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern keine oder ganz geringe Widerstandsänderung im Magnetfeld bei hohem spezifischen Widerstand.

4. Wurde das Bi durch induktive Heizung mit hochfrequenten Wechselströmen im Vakuum aus einem kleinen Eisentiegel verdampft, so waren die Schichten wieder ziemlich blank, jedoch war der Effekt im Magnetfeld nur etwa 20% gegen sonst 60 bis 90%. Die Verdampfungszeit betrug nur wenige Minuten, daher wird die Temperatur der Auffangeplatte niedrig geblieben sein.

Um also Schichten mit großer Widerstandsänderung im Magnetfeld zu erhalten, war es nicht nötig, dafür zu sorgen, daß sie blank werden, sondern im Gegenteil: graue Schichten zeigten den größten Effekt, wenn sie bei einer genügend hohen Temperatur der Auffangeplatte niedergeschlagen waren.

Wenn diese auch nur 90% Änderung zeigten gegen 140% einer Bi-Spirale im gleichen Felde, so hat man bei der Verwendung des Meßkörpers in Schichtform den Vorteil, daß die Dimensionen beliebig klein gemacht werden können, und daß man daher gewissermaßen punktförmig das Magnetfeld ausmessen kann. Es gelang, eine Schicht von 2×2 mm² herzustellen mit einem Widerstand von 1,7 Ohm bei 1 μ Dicke.

Im Gegensatz zu Bi-Drähten hatten die Bi-Schichten gleichen Widerstand und gleiche Widerstandsänderung für Gleich- und Wechselstrom (Summerstrom). Die Bi-Spirale zeigte in dem ver-

wendeten Felde von 28800 Gauß für Gleichstrom 140% Änderung des Widerstandes, für Wechselstrom (Summerstrom) dagegen 155%*.

Die vorstehend mitgeteilten Messungen zeigen: 1. die Größe der prozentualen Widerstandsänderung des Bi im Magnetfeld nimmt mit wachsender Schichtdicke bis zu einem Sättigungswert zu, und 2. je höher die Temperatur der Auffangeplatte ist, desto größer ist der Effekt im Magnetfeld. Für das Verständnis dieser Erscheinungen sind meines Erachtens drei Fragen von Bedeutung: 1. welchen Einfluß hat die Korngröße, 2. sind die Bi-Schichten amorph oder kristallin, und 3. welche Rolle spielt der Gasgehalt der Schichten?

II. Mikroskopische Untersuchung. Um die Korngröße der Schichten vergleichen zu können, wurden in einem Zeissmikroskop mit Vertikalilluminator in etwa 350facher Vergrößerung Mikrophotographien aufgenommen**. Es kam dabei weniger auf die Bestimmung der absoluten Größe der Kristallite an, als vielmehr auf eine relative für dünne und dicke Schichten, für erwärmte und nicht erwärmte Schichten. Charakteristische Aufnahmen sind wiedergegeben durch die Fig. 3 bis 8 und Tabelle 1, sie lassen zunächst erkennen: 1. die Schichten sind alle körnig.

Die Schichten (Fig. 3 und 4) waren im Glasapparat unter Einwirkung der Strahlung des Schmelztiegels hergestellt (Verfahren 1a). Dünne Schichten (bis etwa 0,3 μ) sind auf jeden Fall blank, da die Korngröße klein ist gegen die Lichtwellenlänge. Wird die Schicht dicker [1 μ (Fig. 3) und 6 μ (Fig. 4)], so wächst die Korngröße und die Oberfläche wird rauh. Im Mikroskop erkennt man dann einzelne helle Körner auf dunklem Untergrund. Dem unbewaffneten Auge erscheint die Schicht grau, wenn man gegen das auf die Schicht fallende Licht sieht. Betrachtet man aber die Schicht von der Seite des einfallenden Lichtes, so glitzern die Körner. Dieser Befund führt zu den beiden Ergebnissen: 2. es ist unwahrscheinlich, daß das graue Bi amorph ist, und 3. mit wachsender Schichtdicke wächst die Korngröße.

Es konnten jedoch auch dicke Schichten hergestellt werden, die blank waren. Die Schichten (Fig. 5 und 6) waren im Quarzapparat hergestellt (Verfahren 2a); die Korngröße ist vergleichbar mit derjenigen der

---

* Man vgl. hierzu P. Lenard, Ann. d. Phys. **39**, 619, 1890 und ferner P. Kapitza, a. a. O., S. 358 und 430, der zur Erklärung dieser von Lenard beobachteten Erscheinung eine sich mit der Zeit ausbildende restliche elektromotorische Kraft heranzieht.

** Die Platten (Agfa-Kontrast) wurden sämtlich in gleicher Weise behandelt, Belichtungszeit 5 Minuten, Agfa-Methol-Hydrochinon-Entwickler 1 : 6.

im Glasapparat hergestellten dünneren Schicht (Fig. 3). Während aber die Schicht Fig. 3 (Dicke 1 μ) schon grau und uneben war, waren die

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

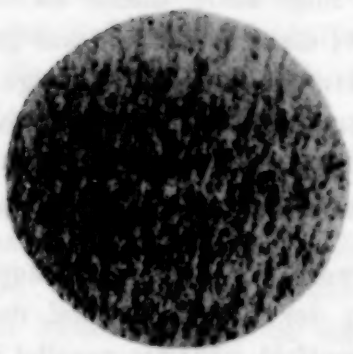


Fig. 6.

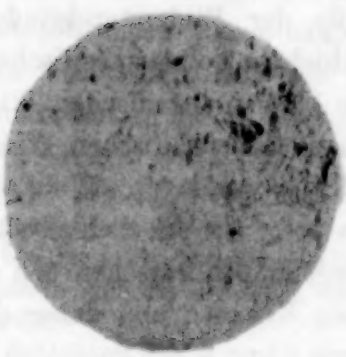


Fig. 7.

Fig. 8.

Schichten Fig. 5 und 6 (Dicke 2,4 und 2,7 μ) blank mit einem feinen weißen Schleier und ziemlich glatt.

Die Schicht Fig. 7 (Dicke 2,6 μ) ist unter Erwärmung der Auffangeplatte bis dicht unterhalb des Bi-Schmelzpunktes (270° C) gebildet (Verfahren 2b). Die Körner waren zu größeren Konglomeraten vereinigt, die Schicht war blank und glatt, sie zeichnete sich durch hohes Reflexionsvermögen aus.

Auf stark erwärmten Schichten konnte man zahlreiche geschmolzene Bi-Kügelchen auf dunklerem Grunde erkennen; diese Schichten waren uneben und grau (Fig. 8).

Schichten, die während der Herstellung mit flüssiger Luft gekühlt waren, bestanden aus sehr feinen Körnern und waren daher blank.

Die durch kathodische Zerstäubung hergestellten Schichten waren so feinkörnig, daß im Mikroskop keine Struktur zu erkennen war.

Es folgt also: dünne Bi-Schichten sind blank, weil die Korngröße klein ist; dicke Schichten, aus größeren Körnern bestehend, sind blank, wenn sie glatt sind, dagegen grau, wenn sie rauh sind. Durch geeignete Wahl der Temperatur an der Auffangeplatte bzw. des Temperaturgefälles in der sich bildenden Bi-Schicht hat man es in der Hand, blanke oder graue Schichten herzustellen*.

Obwohl aus dem mikroskopischen Befund hervorgeht, daß das Anwachsen der Korngröße und die Vermehrung der Widerstandsänderung im Magnetfeld einander parallel gehen, wird man trotzdem die wachsende Korngröße nicht als primäre Ursache für die Zunahme des Effektes ansehen können. Bei sämtlichen Messungen zeigte sich, daß die Größe des spezifischen Widerstandes für die Größe der Widerstandsänderung im Magnetfeld maßgebend ist: haben die Schichten hohen spezifischen Widerstand, so ist der Effekt gering, haben sie kleinen spezifischen Widerstand, so ist der Effekt größer. Eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Korngröße wird niemand annehmen wollen**. Wohl aber kann die Korngröße sekundäre Ursache sein, da für Schichten gleicher Dicke bei kleiner Korngröße die Trennungsflächen zwischen den einzelnen Körnern zahlreicher sind als bei größeren Körnern und daher der Über-

* Über ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen blanken und grauen Schichten siehe S. 534.

** E. Grüneisen und E. Göns, ZS. f. Phys. **44**, 615, 1927 stellen einen unmerklichen Einfluß der Korngröße auf die Wärmeleitung fest. G. J. Sizoo, ebenda **51**, 557, 1928 und **53**, 449, 1929 findet Unabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Korngröße für reines Elektrolyteisen und Nickel.

gangswiderstand zwischen den Körnern und damit der spezifische Widerstand der Schicht ein größerer ist*.

Tabelle 1.

Nr.	Figur	Dicke	Widerstand ohne magnet. Feld	Prozentuale Widerstandsänderung bei 28 800 Gauß $\frac{w_f - w_0}{w_0} \cdot 100$		Spezifischer Widerstand 10^{-4}	Temperatur der Auffangeplatte
		μ	w_0 Ohm	Lage $\perp$	Lage $\parallel$		°C
1	3	1	3,7	43	60	2,5	—**
2	4	6	1,35	50	56	2,2	—
3	5	2,4	1,92	67	88	1,8	—
4	6	2,7***	2,1	50	69	1,9	—
5	7	2,6	1,9	82	91	1,7	< 270
6	8	2,3	3,2	84	84	1,7	> 270

Man kann annehmen, daß der Übergangswiderstand von okkludierten Gasen herrührt, die an der Auffangeplatte haften oder von den Gefäßwänden abgelöst werden. Es ist dann ersichtlich, daß bei dünnen Schichten der Einfluß dieser Gasreste sich stärker bemerkbar machen wird als bei dickeren Schichten und daher bei hohem spezifischen Widerstand die Größe des Effektes im Magnetfeld herabdrücken und eine Abhängigkeit von der Schichtdicke vortäuschen wird. Da ferner die Gase durch Heizung ausgetrieben werden, wird bei Temperaturerhöhung der Auffangeplatte sich eine „reinere" Schicht bilden können, die schon für geringere Dicken einen erhöhten Sättigungswert des Effektes zeigt. Bei Schichten, die durch kathodische Zerstäubung in H_2 von 0,5 mm Hg Druck gewonnen sind, sind infolge der außerordentlichen Kleinheit der Körner und der beträchtlichen Menge okkludierten Gases so zahlreiche Übergangswiderstände vorhanden, die sich im Magnetfeld nicht ändern, daß die Widerstandsänderung des Bi dagegen nicht in Betracht kommt****. Dies

* Nur die Schichten Nr. 3 und 4 (Tabelle 1) scheinen dieser Auffassung zu widersprechen, da sie noch sehr feinkörnig sind, trotzdem aber schon die Eigenschaften der grobkörnigeren Schicht Nr. 2 besitzen; man vgl. jedoch S. 532.

** Fehlende Angabe bedeutet, daß die Auffangeplatte weder gekühlt noch geheizt wurde.

*** Die Schichten Fig. 5 und 6 sind ganz ähnlich. Die Schicht Fig. 5 wurde mit aufgenommen, weil sie später zur Röntgenuntersuchung verwendet wurde; in der Abbildung ist nur die rechte Seite scharf.

**** Auch L. R. Ingersoll und J. D. Hanawalt (Phys. Rev. **34**, 972, 1929) schließen aus dem Verlauf der Widerstands-Temperaturkurven von Ni- und Pt-Schichten, daß verdampfte Schichten viel weniger Gas enthalten als zerstäubte.

erhellt, wenn man die in Tabelle 2 zusammengestellten Schichten verschiedener Herstellungsart miteinander vergleicht, in der bedeuten d die Schichtdicke in μ, σ den spezifischen Widerstand und die dritte Spalte jedesmal die prozentuale Widerstandsänderung angibt im Magnetfeld von 28800 Gauß für beide Lagen der Schicht relativ zu den Kraftlinien (Lage $\perp$ und Lage $\parallel$).

Tabelle 2.

Kathodisch zerstäubt in H_2 von 0,5 mm Hg Druck				Im Vakuum verdampft (Verfahren 1 a) ohne Erwärmung der Auffangeplatte				Im Vakuum verdampft (Verfahren 2 b) mit Erwärmung der Auffangeplatte.			
$d \cdot 10^4$ cm	$\sigma \cdot 10^4$	$\frac{w_f - w_0}{w_0} \cdot 100$		$d \cdot 10^4$ cm	$\sigma \cdot 10^4$	$\frac{w_f - w_0}{w_0} \cdot 100$		$d \cdot 10^4$ cm	$\sigma \cdot 10^4$	$\frac{w_f - w_0}{w_0} \cdot 100$	
		$\perp$	$\parallel$			$\perp$	$\parallel$			$\perp$	$\parallel$
0,8	16	0	0	0,8	3,4	31	43	0,5	1,8	66	72
1	11	0	0	1	2,8	42	56	0,9	1,7	73	86

Berücksichtigt man diesen durch schlecht leitende Kontaktstellen hervorgerufenen Zusatzwiderstand bei der Berechnung der prozentualen Widerstandsänderung der Schichten, so kann man eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen den Zahlenwerten erzielen.

Bei einer ohne zusätzliche Erwärmung der Auffangeplatte gebildeten Schicht mit 60% Änderung des Widerstandes im Magnetfeld fand man einen spezifischen Widerstand von $2{,}1 \cdot 10^{-4}$, bei einer mit Erwärmung der Auffangeplatte hergestellten Schicht mit 80% Widerstandsänderung ergab sich ein spezifischer Widerstand von $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ (Kurven 2a und 2b, Fig. 2). Rechnet man die gefundenen 60% auf den spezifischen Widerstand 1,7 um, so erhält man $2{,}1 \cdot 60/1{,}7 = 74\%$ in naher Übereinstimmung mit dem Wert für die grobkörnigere Schicht.

Die Annahme, daß nicht die geringere Korngröße, sondern okkludierte Gasreste die Größe der Widerstandsänderung im Magnetfeld herabsetzen, wird durch das Verhalten der Schichten Nr. 3 und 4 (Tabelle 1) gestützt. Diese scheinen sich nicht dem Gesetz zu fügen, daß mit zunehmender Korngröße, d. h. mit Verringerung der Zahl der Kontaktstellen der Effekt im Magnetfeld steigt; denn diese beiden Schichten sind noch sehr feinkörnig und ihre Eigenschaften sind vergleichbar mit denen der dickeren und grobkörnigeren Schicht Nr. 2 (Fig. 4). Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Schichten Nr. 3 und 4 im Quarzgefäß hergestellt sind, Schicht Nr. 2 dagegen im Glasgefäß, also in schlechterem Vakuum (man vgl. S. 525).

Wurde ferner die Auffangeplatte auf 250° C geheizt, die Heizung unterbrochen und dann nach 10 Minuten, während das Bi im Schmelztiegel auf einer Temperatur kurz vor dem Verdampfen gehalten wurde, der Niederschlag gebildet, so erhielt man eine Schicht mit hoher Widerstandsänderung im Magnetfeld. Wurde jedoch die Zeit zwischen Unterbrechung des Heizstromes der Unterlage und Niederschlagsbildung auf 30 Minuten verlängert und während der Zeit auch der Heizstrom des Tiegels ausgeschaltet, so erhielt man eine Schicht mit der geringeren Widerstandsänderung im Magnetfeld, da in dieser Zeit bereits wieder Gasreste zur Auffangeplatte diffundiert waren.

Die Vermutung, daß die Zunahme des elektrischen Widerstandes mit Verkleinerung des Kornes durch die Zunahme der Kontaktstellen erklärt werden könne, ist in der Literatur wiederholt ausgesprochen worden. Durch obige Ergebnisse gewinnt diese Ansicht an Sicherheit*. Nicht ausgeschlossen erscheint, daß ein Teil des spezifischen Widerstandes der Metalle überhaupt auf solche „Verunreinigungen" zurückzuführen ist, und daß diese vielleicht den sogenannten Restwiderstand bei tiefen Temperaturen verursachen**.

Die Schichtdicke wurde immer durch Wägung ermittelt. Ein Versuch, sie mikroskopisch zu bestimmen, wurde durch die Rauhigkeit der Schichten vereitelt. Auf einen Teil einer auf Hochglanz polierten Ni-Fläche wurde Bi niedergeschlagen. Der Niederschlag war auf Metallflächen (Ni, Cu, Pt) immer grau, der Trennungsstrich blanke Ni-Oberfläche, und Bi-Schicht wurde in das Gesichtsfeld des Mikroskops gebracht. Es wurde scharf eingestellt auf die Ni-Fläche und dann auf die Körner der Bi-Schicht. Der Unterschied ergab die Dicke der Schicht immer beträchtlich (bis 20%) größer als aus der Wägung.

III. Röntgenographische Untersuchung***. Die Schichten bestehen sämtlich aus kristallinem Bi, amorphes Bi wurde in

---

* In diesem Zusammenhang sei auch auf die neuerlichen Untersuchungen von O. v. Auwers (ZS. f. techn. Phys. **9**, 475, 1928) hingewiesen, der wahrscheinlich macht, daß die magnetischen Eigenschaften von reinem Elektrolyteisen nur sekundär von der Korngröße abhängen, primär aber von Oberflächenreaktionen der Gase an den Korngrenzen (man vgl. hierzu auch die Erwiderung von K. Daeves in ZS. f. techn. Phys. **10**, 67, 1929).

** Man vergleiche auch E. Grüneisen und E. Göns, ZS. f. Phys. **44**, 615, 1927; E. Grüneisen, ebenda **46**, 151, 1927; **51**, 652, 1928; ferner P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London **123**, 292—372, 1929 und das Referat hierüber von O. v. Auwers, Naturwissensch. **17**, 867, 1929.

*** In diesem Abschnitt werden nur einige hier in Betracht kommende Resultate einer Strukturuntersuchung angegeben, die zusammen mit den

keinem Falle gefunden. Nach Kapitza* sollte das graue Bi amorph sein und darum einen geringeren Effekt im Magnetfeld geben, aber auch dieses war kristallin und zeigte gerade die größte Widerstandsänderung, wenn die Temperatur der Auffangeplatte während der Herstellung hoch genug gewählt war.

Der Unterschied zwischen grauen und blanken Schichten besteht darin, daß blanke Schichten sich aus gerichteten Kristalliten zusammensetzen, graue dagegen aus ungerichteten. Die blanken Schichten haben Fasertextur, und zwar liegen die Kristallite mit der (111)-Ebene auf der Glasfläche auf.

Hieraus erklärt sich auch die Beobachtung, daß die Größe des Effektes von der Lage der Schicht im Magnetfeld abhängt. In der Lage $\perp$ liegt die Faserachse $\parallel$ zu den magnetischen Kraftlinien, in der Lage $\parallel$ steht sie $\perp$ zu den Kraftlinien. Nach den Untersuchungen von Kapitza** am Bi-Einkristall erhält man im ersten Falle eine geringere Widerstandsänderung als im zweiten. Für graue, stark erwärmte, also ungerichtete Schichten war eine Drehung im Magnetfeld um 90° ohne Einfluß auf die Widerstandsänderung.

Da die Orientierung der Kristallite relativ zu den magnetischen Kraftlinien auf die Größe der prozentualen Widerstandsänderung von Einfluß ist, könnte man annehmen, daß die Unterschiede im Verhalten der blanken (gerichteten) und grauen (ungerichteten) Schichten allein auf diese verschiedene Orientierung zurückzuführen seien. Wenn es vielleicht auch möglich ist, die höheren Werte der prozentualen Widerstandsänderung für die grauen Schichten der Kurve 2b (Fig. 2, eingeklammerte Werte) gegenüber den niedrigeren Werten der blanken Schichten (Kurve 2b, Fig. 2) so zu erklären, so liegen die Verhältnisse bei den Kurven 1a und 1b (Fig. 1) gerade umgekehrt: die grauen Schichten haben geringere Widerstandsänderung als die blanken. Es scheint daher als einzige Ursache für das verschiedene Verhalten der Schichten, wie es im Vorstehenden geschehen ist, der verschiedene Gasgehalt der Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur übrig zu bleiben.

Herren Prof. K. Herrmann und Dr. W. Büssem im Röntgenlaboratorium des Mineralogischen Instituts der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt wurde. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in dieser Zeitschrift im Anschluß an diese Arbeit.

* P. Kapitza, a. a. O., S. 428—430.

** P. Kapitza, a. a. O., S. 413.

Zusammenfassung.

1. Es wurden auf verschiedene Weise blanke und graue Bi-Schichten hergestellt (Dicke bis 6 μ).

2. Der spezifische Widerstand der Schichten und ihre Widerstandsänderung im Magnetfeld hängen scheinbar von der Schichtdicke ab in der Weise, daß mit zunehmender Schichtdicke die spezifische Leitfähigkeit und die Widerstandsänderung bis zu Grenzwerten zunehmen.

3. Die Grenzwerte werden um so eher erreicht und liegen um so höher, je höher die Temperatur ist, die während der Herstellung an der Auffangeplatte geherrscht hatte.

4. Der kleinste beobachtete Wert für den spezifischen Widerstand* war $1{,}6 \cdot 10^{-4}$; der größte Wert der Widerstandsänderung (Magnetfeld 28800 Gauß) war 99% gegenüber 140% einer Bi-Spirale.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt:

5. Mit wachsender Schichtdicke wächst die Korngröße, daher werden dicke Schichten unter Umständen rauh und grau.

6. Bei erhöhter Temperatur ($< 270^0$ C, Schmelzpunkt des Bi) der Auffangeplatte vereinigen sich die Körner zu größeren Konglomeraten, die Schichten werden glatt und blank.

7. Wird die Temperatur an der Auffangeplatte über 270^0 C gesteigert, so werden die Schichten bei der mit der Abkühlung eintretenden Kristallisation grau und uneben.

8. Für das verschiedene Verhalten der Schichten kann nicht die Korngröße primäre Ursache sein, vielmehr steigt infolge okkludierter Gase mit der Zahl der Körner die Zahl der weniger gut leitenden Kontaktstellen zwischen den Körnern und verursacht einen Zusatzwiderstand, der sich im Magnetfeld nicht ändert und daher die gemessene Widerstandsänderung zu klein erscheinen läßt.

Aus der röntgenographischen Untersuchung geht hervor:

9. Alle Schichten sind kristallin; amorphes Bi wurde nicht gefunden.

10. Die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Lage der Schicht relativ zu den magnetischen Kraftlinien erklärt sich durch die Fasertextur der Schichten nach der (111)-Ebene.

---

* Man vgl. Anmerkung *** auf S. 521.

11. Durch geeignete Wahl der Temperaturverhältnisse an der Auffangeplatte während der Herstellung der Schicht kann man ihre Textur (gerichtete und ungerichtete Kristallite) beeinflussen.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. O. von Baeyer für das Interesse an der vorstehenden Untersuchung und für wiederholte Ratschläge meinen besten Dank aus. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich verbindlichst, mit ihrer Unterstützung wurde mir die Vollendung dieser Arbeit ermöglicht. Den für die Messungen verwendeten großen Halbring-Elektromagneten nach H. du Bois (Hartmann & Braun) verdankt Herr Prof. von Baeyer einer früheren Zuwendung aus der Jagor-Stiftung.

Berlin, Physikal. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule, 16. Mai 1930.

Über die Struktur dünner Wismutschichten.

Von **Wilhelm Büssem, Friedrich Groß** und **Karl Herrmann** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1930.)

Entgegen der Angabe in der Literatur, daß Bi-Schichten, die durch Verdampfen im Vakuum gebildet sind, amorph sind, wird gefunden, daß solche Bi-Schichten immer kristallin sind. Blanke Bi-Schichten haben Fasertextur, graue Bi-Schichten bestehen aus ungerichteten Kristalliten.

Strukturuntersuchungen an dünnen Bi-Schichten sind bereits von Kahler ausgeführt worden*. Nach ihm hat kathodisch zerstäubtes Bi dieselbe Kristallstruktur wie gewöhnliches polykristallines Bi, die Debye-Scherrer-Diagramme beider bestehen übereinstimmend aus einer größeren Anzahl von Linien. Sublimiertes Bi hält er dagegen für amorph, da in seinen Röntgenaufnahmen nur vier weit voneinander entfernte Linien auftreten, die ihm die Abwesenheit von Bi-Kristallen anzeigen sollen und ihm das Vorhandensein von amorphem Bi und einer nicht bestimmbaren Bi-Verbindung wahrscheinlich machen.

Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit Beobachtungen, nach denen sich beim Niederschlagen eines Metalls aus der dampfförmigen Phase immer kristalline Schichten bilden. Auch das Aussehen und das Verhalten der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Bi-Schichten erschien nicht mit der Annahme einer amorphen Modifikation des Bi verträglich. Wir hielten es daher für wünschenswert, die nach den angegebenen verschiedenen Methoden hergestellten Schichten einer nochmaligen Strukturuntersuchung zu unterziehen**.

Verwendet wurde bei einer Anzahl Aufnahmen eine Ionenröhre aus Metall (Haddingrohr) oder ein Elektronenrohr, beide mit Cu-Antikathode. Bei einer angelegten Spannung von 40 kV war die Stromstärke etwa 20 mA. Die Belichtungszeit betrug im ersten Falle 10 Stunden, mit dem Elektronenrohr 3 Stunden.

---

* H. Kahler, Phys. Rev. **18**, 210, 1921; siehe auch ZS. f. Krist. **65**, 58, 1927 (Strukturberichte).

** Die Absicht, die Struktur derartiger dünner Metallschichten zu untersuchen, hat der eine von uns bereits früher ausgesprochen (F. Gross, ZS. f. Phys. **15**, 45, 1923). Inzwischen sind über diesen Gegenstand wiederholt Untersuchungen veröffentlicht worden; man vgl. z. B. J. C. Steinberg, Phys. Rev. **21**, 22, 1923; A. J. Sorensen, ebenda **24**, 658, 1924; H. B. Peacock, ebenda **27**, 474, 1926; J. D. Hanawalt und L. R. Ingersoll, Nature **119**, 234, 1927 und Phys. Rev. **34**, 972, 1929; Sophie Dembinska, ZS. f. Phys. **54**, 46, 1929.

Um zunächst einmal festzustellen, ob die Bi-Schichten kristallin oder amorph sind, wurden sie angenähert senkrecht zum Röntgenstrahl justiert. Der Röntgenstrahl durchsetzte die Schicht von der Schicht- oder von der Glasseite her. Bei beiden Arten von Aufnahmen wurde kein wesentlicher Unterschied gefunden; jedoch war die erste Stellung günstiger zur Erzielung größerer Intensität der rückwärtigen Reflexe.

Zur Untersuchung gelangten folgende Schichten, die im Glasgefäß (1) oder im Quarzgefäß (2) hergestellt waren.

1a. Die Unterlage (Glas von 2 μ Dicke) war nicht gekühlt oder erwärmt. Die Bi-Schicht hatte eine Dicke von 6 μ*. Die Schicht war auf der Rückseite, die dem Glas anlag, blank, auf der Vorderseite (Oberfläche) grau.

1b. Die Unterlage (0,1 mm Glas) war bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes des Bi (270° C) erwärmt worden. Die Bi-Schicht war völlig blank, ihre Dicke betrug 3,5 μ.

1c. Die Unterlage (2 μ Glas) war mit flüssiger Luft gekühlt. Die Bi-Schicht war 0,9 μ dick, sie war auch auf der Vorderseite ziemlich blank.

2a. Vier Schichten wurden untersucht, bei allen war die Unterlage Glas (Dicke 8, 3, 2 und 1 μ), die weder gekühlt noch erwärmt worden war. Die Bi-Schichten hatten eine Dicke von bzw. 2,4, 0,7, 2,7 und 0,3 μ. Die Schichten waren blank, die beiden dicken Schichten hatten einen feinen weißlichen Schleier.

2b. Die Unterlage (2 μ Glas) war während der Herstellung der Schicht bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes des Bi erwärmt. Die Schicht war 2 μ dick, sie war ganz blank.

2c. Zwei Schichten von 0,6 und 2,6 μ Dicke; sie waren auf Glas von 4,5 und 4 μ Dicke unter starker Erwärmung gebildet (bis über den Schmelzpunkt des Bi). Die Schichten waren ganz grau.

3. Die Schicht war durch kathodische Zerstäubung in Wasserstoff von 0,5 mm Hg Druck auf Glas niedergeschlagen. Dicke der Schicht 1 μ, des Glases 2 μ. Der anfängliche Niederschlag war blank, wurde aber bei Verstärkung grau.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen dieser Schichten sind von zweierlei Art. Die Diagramme grauer Schichten, die durch Fig. 1**

---

* Die Schichtdicke war in jedem Falle durch Wägung bestimmt worden.

** Diese Schicht ist identisch mit Fig. 8 der vorhergehenden Arbeit; in der obigen Aufzählung ist es die zweite Schicht unter 2c.

charakteristisch wiedergegeben werden, bestehen aus einer großen Zahl von Ringen und zeigen, daß das graue Bi nicht amorph, sondern kristallin ist.

Unter Zugrundelegen des vierfach primitiven, allseitig flächenzentrierten Wachstumrhomboeders (Kante $r = 6{,}57$ Å, Kantenwinkel $\alpha = 87^0\,34'$) als

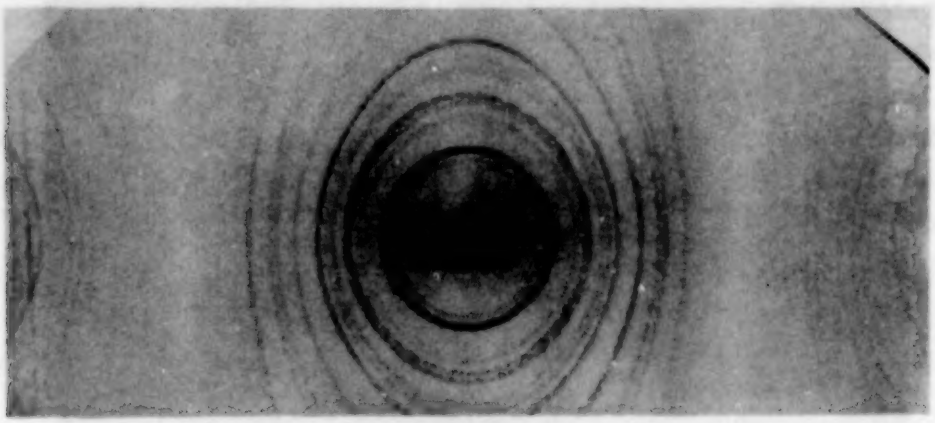


Fig. 1.

Elementarkörper konnten alle Linien der Debye-Scherrer-Diagramme mit Hilfe der quadratischen Form

$$\sin^2\vartheta/2 = \frac{\lambda^2}{4r^2}\left[\frac{\sin^2\alpha\,(h^2+k^2+l^2)}{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha} - \frac{4\sin^2\frac{\alpha}{2}\cdot\cos\alpha\,(h\cdot k+k\cdot l+h\cdot l)}{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}\right]$$

indiziert werden. Das Bi hatte daher in allen Fällen das rhomboedrische Gitter des gewöhnlichen Metalls*.

Von diesen Diagrammen grauer Schichten, die aus zahlreichen Linien bestehen, die vollständig ausgebildet sind und auf ihrem ganzen Umfange gleiche Intensität haben, unterscheiden sich wesentlich die Aufnahmen blanker Schichten. Auf den Diagrammen blanker Schichten (Fig. 2 und 3) sind nur Teile jener Ringe vorhanden, manche Ringe fehlen ganz. Das Auftreten und Verschwinden dieser Teile war bei blanken Schichten in hohem Grade von der Justierung abhängig, die nicht immer genau sein konnte, da das Glashäutchen mehr oder weniger gewölbt war. In der

* Man vgl. O. Hassel und H. Mark, ZS. f. Phys. **23**, 269, 1924.. Eine Aufweitung des Gitters, wie sie Hanawalt und Ingersoll a. a. O. bei Ni und Co, und J. D. Hanawalt (Phys. Rev. **33**, 444, 1929) bei Pd beobachtet haben, konnte in keinem Falle, auch nicht bei den durch kathodische Zerstäubung gebildeten Schichten, festgestellt werden. Wahrscheinlich waren alle Schichten schon während der Herstellung zu warm geworden.

Aufnahme Fig. 2 war die Schicht möglichst genau senkrecht zum Röntgenstrahl justiert, in Fig. 3 war dieselbe Schicht * willkürlich um 20° um die zum Röntgenstrahl senkrechte Zylinderachse der Kamera gedreht. In der ersten Lage erscheinen auf dem Diagramm nur wenige Reflexe (4 bis 5) **; manchmal, bei besonders ebenen und gut justierten Präparaten, war ihre

Fig. 2.

Fig. 3.

Zahl noch geringer. Vielleicht ist H. Kahler*** durch diese Erscheinung zu der Annahme veranlaßt worden, daß sublimiertes Bi amorph sei. Aus dem Diagramm (Fig. 3) derselben Schicht geht aber unzweifelhaft hervor, daß auch dieses blanke Bi kristallin ist.

---

* Fig. 5 der vorhergehenden Arbeit; erste Schicht unter 2a der obigen Aufzählung.

** Außer den Teilen der normalen Debye-Scherrer-Ringe sind auf Fig. 2 und 3 noch unsymmetrische Linien oder Ringe zu sehen; über diese siehe S. 543 dieser Arbeit.

*** H. Kahler, a. a. O., S. 213.

Das erste Ergebnis ist also, daß alle Bi-Schichten kristallin sind und das Gitter des gewöhnlichen Metalles aufweisen.

Selbstverständlich war das Aussehen der Diagramme grauer Schichten unabhängig von der Justierung.

Schichten verschiedener Dicke zeigten insofern einen Unterschied, als die Diagramme dünner Schichten aus scharfen Linien bestanden, herrührend von einer feinkristallinen Struktur, diejenigen dicker Schichten dagegen aus Linien, die sich aus einzelnen getrennten Punkten zusammensetzten, demnach grobkristalline Struktur anzeigten. In Übereinstimmung mit der früheren mikroskopischen Beobachtung* ergab sich also zweitens,

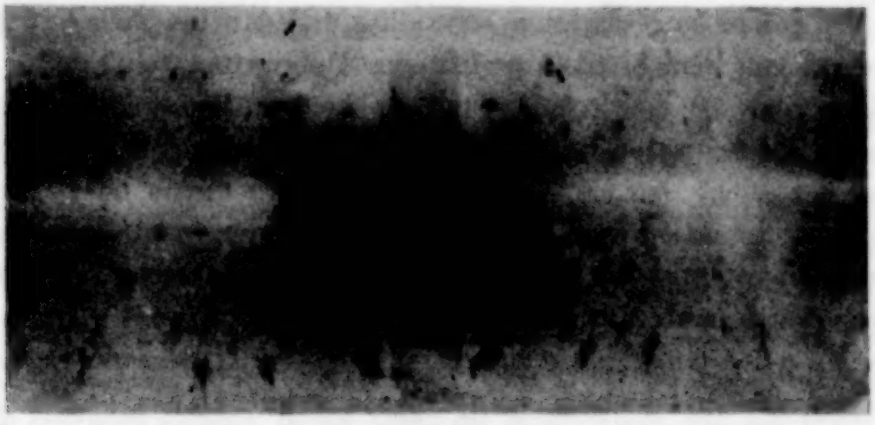


Fig. 4.

daß mit wachsender Schichtdicke die Größe der Kristallite zunimmt. Durch kathodische Zerstäubung gebildete Schichten waren ganz besonders feinkörnig.

Aus dem Verhalten im Magnetfeld** und dem hohen Reflexionsvermögen der blanken Schichten war vermutet worden, daß eine Orientierung der Kristallite nach [111] senkrecht zur Unterlage vorliegt. Diese Annahme wurde gestützt durch das beschriebene verschiedenartige Aussehen der Diagramme je nach der Justierung der Schicht zum Röntgenstrahl. Um aber Gewißheit hierüber zu erlangen, wurde eine schiefe Aufnahme gemacht. Die oben verwendete Schicht wurde unter dem schiefen Winkel $\beta = 11\ 30'$ gegen den Röntgenstrahl orientiert, so daß die (111)-Ebene in Reflexionsstellung war. Das Diagramm (Fig. 4) hat dann den Charakter einer Drehkristallaufnahme, es ist ein vollständiges Faserdiagramm. Die Schichtlinien sind gut ausgebildet und die (111)-Ebene erscheint als

* Man vgl. S. 530 der vorhergehenden Arbeit.
** Man vgl. S. 523 und 524 der vorhergehenden Arbeit.

diatrope Ebene auf der dritten Schichtlinie. Aus dem Abstand der Schichtlinien berechnete sich mit dem schiefen Winkel $\beta = 11^0\,30'$ in bester Übereinstimmung mit dem Drehdiagramm um die [111]-Achse bei Hassel und Mark* der Identitätsabstand zu $d = 11{,}7$ Å.

Das Diagramm einer völlig grauen Schicht zeigt in gleich schiefer Stellung nicht-unterbrochene Debye-Scherrer-Ringe. Graue Schichten sind demnach ungerichtet, blanke Schichten haben eine vollkommene, einfache Faser- bzw. Blättchentextur, und zwar liegen die Kristallite mit der (111)-Ebene auf der Glasfläche**.

Schichten, die auf der Unterseite blank, auf der Oberfläche grau waren [hergestellt im Glasgefäß (1)], zeigten im Röntgenbild die vollständigen Ringe der groben ungerichteten Kristallite und darüber Teile von Ringen, herrührend von dem blanken gerichteten Untergrund.

Neuerdings ist eine Arbeit von Sophie Dembinska*** erschienen, die findet, daß Schichten der, wie Bi, flächenzentrierten Metalle Pt, Cu und Ni von der Dicke einiger mμ, die durch kathodische oder thermische Zerstäubung gebildet waren, nicht nur Kristallstruktur aufweisen, sondern auch die Orientierung der Kristallite nach [111] senkrecht zur Unterlage. Aus dem Vorstehenden ersieht man, daß auch Schichten eines nicht kubisch, allerdings pseudokubisch kristallisierenden Metalles diese Eigenschaft haben, und daß sie erhalten bleibt für Dicken anderer Größenordnung (μ statt mμ).

Sophie Dembinska stellt ferner fest, daß die Fasertextur der Metallschichten mehr oder weniger gut ausgebildet ist je nach der Art der Unterlage****, und glaubt, hierin eine Äußerung des Außenfeldes der Unterlage auf die Textur der Metallschicht sehen zu können. Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt werden konnte, bewirkt die Erhöhung der Temperatur der Auffangeplatte über den Schmelzpunkt des Bi während des Verdampfens, daß bei der mit der Abkühlung eintretenden Kristallisation die Fasertextur des Bi sich nicht mehr ausbildet. Nun weiß man aus den eingehenden

---

* O. Hassel und H. Mark, a. a. O.

** Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß manche Angaben in der Literatur über das Auftreten amorpher Schichten auf Grund des obigen Ergebnisses nachzuprüfen sind; denn bei einer Fasertextur der Schicht ist es ein reiner Zufall, wenn man bei Justierung der Schicht senkrecht zum Röntgenstrahl einen Reflex erhält.

*** Sophie Dembinska, ZS. f. Phys. **54**, 46, 1929.

**** Ebenso R. Glocker und E. Kaupp (ZS. f. Phys. **24**, 121, 1924) für elektrolytische Niederschläge. Weitere Literatur über Struktur elektrolytischer Niederschläge ist angegeben in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. **7**, 2. Teil, S. 312 (H. Ott), 1928.

Untersuchungen von P. Kapitza*, in wie hohem Maße die Orientierung der Bi-Kristalle von Größe und Richtung des Temperaturgefälles abhängig ist. Es muß daher vorläufig noch unentschieden bleiben, ob lediglich die Temperatur (bzw. das Temperaturgefälle) maßgebend ist oder das äußere Atomfeld der Unterlage, das durch Erhöhung der Temperatur vielleicht verändert wird. Wenn ein solcher Effekt des Atomfeldes besteht, so wäre es sogar denkbar, daß dieses auch die Kristallform der Metalle in dünnsten Schichten beeinflußte. Die Untersuchung dieser Frage ist in Angriff genommen**.

Zum Schluß soll auf eine Erscheinung hingewiesen werden, die auf den Aufnahmen auftritt, wie sie Fig. 2 und 3 zeigen: außer den regulären Debye-Scherrer-Ringen sieht man noch eine Anzahl unsymmetrischer Ringe bzw. Linien.

Sie erschienen nur auf Aufnahmen von Schichten mit Fasertextur, nicht auf Diagrammen ungerichteter Schichten. Ihre Lage und ihr Verlauf konnten durch verschiedene Orientierung der Schicht zum Röntgenstrahl geändert werden. Da eine Aufweitung des Gitters der Bi-Kristallite etwa durch okkludiertes „Kristallgas", die in dem vorliegenden Falle noch dazu in einem stetig veränderlichen Abstand der Netzebenen bestehen müßte, wegen der hohen Temperatur (bis 270°) an der Auffangeplatte nicht in Betracht kommt, bleibt allein die Möglichkeit, das Auftreten dieser unsymmetrischen Linien durch eine kontinuierliche Veränderung der Wellenlänge in der verwendeten Röntgenstrahlung zu erklären, d. h. sie als Reflexe des weißen Röntgenlichtes an einzelnen Ebenen anzusehen.

Kurven solcher Art entstehen ganz allgemein dann, wenn eine Netzebene um eine irgendwie zum Röntgenstrahl gelagerte Drehachse gedreht wird und weißes Röntgenlicht merklicher Intensität vorhanden ist. Bisher sind zwei Spezialfälle solcher Kurven bekannt und ausführlich dargestellt: 1. Für den Fall, daß die Dreh- oder Faserachse senkrecht zum Röntgenstrahl verläuft, entstehen die bekannten ϱ-Kurven***, die auf den meisten

---

* P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 1928.

** In diesem Zusammenhange ist die Beobachtung von K. Coper (Inaug.-Dissertation Berlin 1928, Akad. Verlagsges. m. b. H. Leipzig, 1928) zu erwähnen, daß auf Oberflächen fester Körper durch Reiben eine Anisotropie erzeugt wird, die sich darin äußert, daß eine aufgetragene dünne Farbstoffschicht (z. B. Methylenblau aus alkoholischer Lösung) das zur Polierrichtung senkrecht schwingende Licht stärker absorbiert als das parallel dazu schwingende.

*** Siehe z. B. Monographie von E. Schiebold, Fortschr. d. Min. **11**, 1927; Kurvenbeilage.

Drehkristallaufnahmen so charakteristisch angedeutet sind und zur Erkennung von β-Punkten eine gewisse Bedeutung haben. 2. Steht die Faserachse parallel dem Röntgenstrahl, so erhält man Ringe in Art der Debye-Scherrer-„Kreise".

Im allgemeinen Falle, wo die Faserachse (F. A.) keine so spezielle Lage zum Röntgenstrahl (R. St.) hat, erhält man Kurven, die mehr den einen oder den anderen Charakter tragen, je nachdem die F. A. der $\perp$ oder der $\parallel$-Stellung näher ist. In den Mittelstellungen zeigen die innersten Kurven

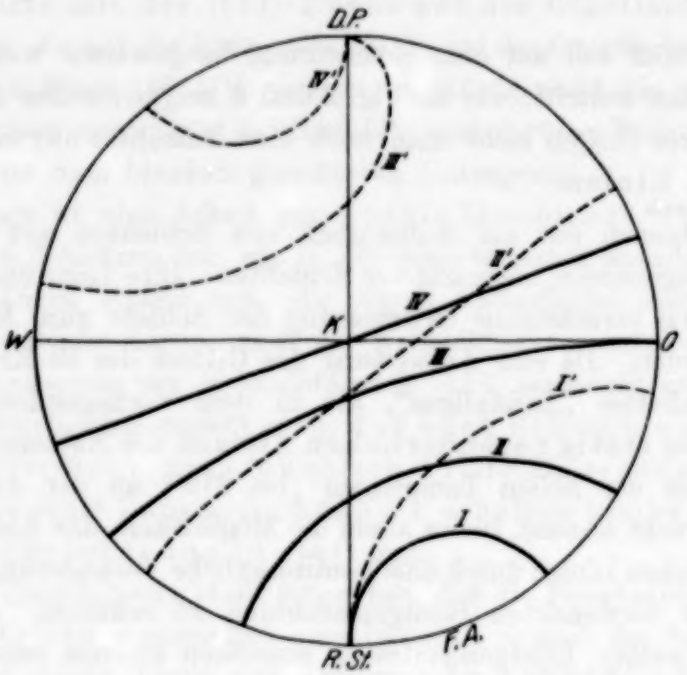


Fig. 5.

die für die ϱ-Kurven typische, auf den Durchstoßpunkt (D. P.) zeigende Spitze, während die äußeren, abgesehen von einer Einbuchtung, den Debye-Scherrer-Kreisen ähneln.

In Fig. 5 und 6 ist ein solcher Fall rein geometrisch dargestellt, der angenähert experimentell verwirklicht werden konnte (s. Fig. 3). Die Faserachse bildet mit dem R. St. einen Winkel von 20°, wie in Aufnahme Fig. 3, und liegt in der Äquatorebene, die zur Projektionsebene der stereographischen Darstellung (Fig. 5) gewählt wurde. Es sind vier wirksam reflektierende Netzebenen angenommen, deren Pole mit der F. A. Winkel von 20, 40, 70 und 90° einschließen. Die Orte dieser Pole bei der Drehung um die F. A. sind kleine Kugelkreise, die in der Figur stark ausgezogen sind (Kurven I, II, III, IV). Auf Grund der Bedingung Einfallswinkel gleich Reflexionswinkel sind hierzu mit Hilfe des Wulffschen Netzes die Re-

flexionskurven konstruiert (gestrichelte Kurven I', II', III', IV'). Die stereographische Darstellung zeigt sehr anschaulich, wann die Kurven eine bis vollständig in den D. P. verlaufende Spitze (analog den ϱ-Kurven) und wann sie nur eine Einbuchtung haben. Alle Polkurven, die den 90°-Kreis (in der Figur *WO*) überschneiden, ergeben Reflexkurven mit einer Spitze auf den D. P. zu, alle anderen solche mit mehr oder weniger scharfen, aber immer abgerundeten Einbuchtungen. Der Grenzfall liegt vor, wenn die Polkurve den 90°-Kreis gerade tangiert. (In der Fig. 5 die Kurve III mit Achsendistanz 70°.)

In Fig. 6 ist diese stereographische Darstellung mit einer einfachen Hilfskonstruktion auf einen Zylinderfilm übertragen, dessen Achse auf der

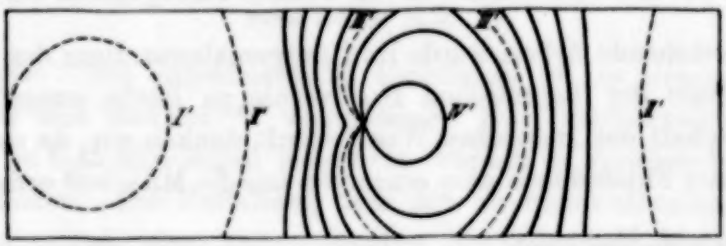


Fig. 6.

Projektionsebene senkrecht steht. Die Kurven I' bis IV' der Fig. 5 ergeben dabei die gleichbezeichneten Kurven der Fig. 6. Kurve IV' stimmt mit der in Fig. 3 vorhandenen Reflexkurve der Zone der F. A. überein. Zur Vervollständigung sind in der Figur auch noch die Kurven für die übrigen reflektierenden Ebenen des Bi einkonstruiert.

Auf dem experimentell gewonnenen Diagramm (Fig. 3) können allerdings die Spitzen nicht bis in den D. P. hineinreichen, da hierzu unendlich kleine Wellenlängen notwendig wären, während nur ein durch die Einsteinsche Gleichung begrenzter Spektralbereich vorhanden ist. Durch Vergrößerung der Spannung konnte aber erreicht werden, daß die Spitzen sich weiter zum D. P. hin erstreckten, d. h. also noch kürzere Wellenlängen im Spektrum zur Reflexion kamen.

Damit scheint uns diese auf den ersten Blick etwas befremdlich wirkende Erscheinung geklärt.

Unverständlich dagegen ist noch die scharfe Unterbrechung jener unsymmetrischen Linien unmittelbar vor und nach einer Stelle sehr starker Intensität, die von Cu-$K\alpha$ oder Cu-$K\beta$ herrührt; in Fig. 3 deutlich sichtbar beim Durchkreuzen des inneren unsymmetrischen Ringes und der α- und β-Reflexe der $(02\bar{2})$-Ebene.

Zusammenfassung.

1. Bi-Schichten (bis 6 μ Dicke untersucht), die durch Verdampfen im Vakuum oder durch kathodische Zerstäubung in Wasserstoff hergestellt sind, sind immer kristallin; sie haben das rhomboedrische Gitter des gewöhnlichen Metalles.

2. Die Größe der Kristallite nimmt mit wachsender Schichtdicke zu.

3. Blanke Bi-Schichten haben einfache, fast vollkommene Fasertextur nach [111] senkrecht zur Unterlage.

4. Graue Bi-Schichten bestehen aus ungerichteten Kristalliten.

5. Das Auftreten von gewissen unsymmetrischen Linien im Röntgendiagramm bei Justierung der Schicht angenähert senkrecht zum Röntgenstrahl wird auf das Vorhandensein von weißem Röntgenlicht zurückgeführt.

Die vorstehende Arbeit wurde im Röntgenlaboratorium des Mineralogischen Instituts der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir, da sie durch Gewährung eines Stipendiums dem einen von uns die Mitarbeit ermöglicht hat.

Berlin, 16. Mai 1930.

Das Spektrum explodierender Lithiumdrähte.

Von **L. Eckstein** und **Ira M. Freeman*** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1930.)

Bei der Aufnahme von Lithiumexplosionsspektren wurden die verbotenen Kombinationen $1s - md$ ($m = 3, 4, 5$) in Absorption gefunden. — Die von Anderson und anderen eingehend behandelte und zur Untersuchung der Spektren verschiedener Elemente benutzte Methode der elektrisch zerstäubten Drähte wurde in vorliegender Arbeit auf Lithium angewandt. In diesem Falle hat man es mit einem verhältnismäßig einfachen Spektrum zu tun und hofft deshalb auf besonders durchsichtige Verhältnisse; außerdem hat Lithium gegenüber den anderen Alkalien den Vorzug, daß es sich leichter in Drahtform verarbeiten läßt.**

Apparatur. Die experimentelle Anordnung ist im wesentlichen die von Sawyer und Becker*** angegebene. Zwei Pertinaxwickelkondensatoren von je 0,45 Mikrofarad Kapazität wurden in Parallelschaltung auf 27 kV aufgeladen. Die Entladung über den zu untersuchenden Lithiumdraht wurde mittels eines selbstgebauten Hochspannungsölschalters vorgenommen****. Die Aufladung der Kondensatoren und die anschließende Entladung über den Draht wurden durch Relais vom Nebenzimmer aus betätigt.

Drähte von 0,3 bis 0,8 mm Durchmesser wurden mittels einer Presse, Drähte größeren Durchmessers in der Weise hergestellt, daß ein Stückchen

---

* Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung.

** J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **51**, 37, 1920; Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 23, 1922; R. A. Sawyer und A. L. Becker, Phys. Rev. **21**, 373, 1923; Astrophys. Journ. **57**, 98, 1923; S. Smith, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 4, 1924; Astrophys. Journ. **61**, 186, 1925; J. A. Anderson und S. Smith, Astrophys. Journ. **64**, 295, 1926; N. Nipher, Proc. Amer. Phil. Soc. **52**, 283, 1913; M. Singer und N. Crosse, Phil. Mag. **46**, 259, 1815; H. Sponer, Die Naturwissensch. **12**, 619, 1924; H. Nagaoka und T. Futagami, Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**, 254, 387, 1926; H. Nagaoka, T. Futagami und T. Machida, ebenda **2**, 328, 1926; H. Nagaoka, D. Nukiyama und T. Futagami, ebenda **3**, 1, 258, 1927; T. Hori, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **9**, Nr. 6, 1926; Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **4**, Nr. 48, 1926; A. C. Menzies, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 88, 1928; R. Déchêne, Journ. de phys. et le Radium **7**, 59, 1926. Zusammenfassende Darstellung von J. A. Anderson mit Literaturangaben in International Critical Tables **5**, 434.

*** A. a. O.

**** Der Firma Voigt & Haeffner, Frankfurt a. M. sei für die Überlassung einiger Einzelteile für den Hochspannungsschalter, dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin für die leihweise Überlassung der Glühventile bestens gedankt.

des betreffenden Alkalimetalls platt gehämmert und danach in Streifen geschnitten wurde.

Um ein schnelles und bequemes Ersetzen des Drahtes zu ermöglichen, wählten wir eine besondere Einspannung. Diese Klemmeinrichtung bestand aus zwei Messingplatten von je 5 cm Durchmesser und 1 cm Dicke, die parallel zueinander und mit verstellbarem Abstand montiert wurden. Jede Platte war diametral durchschnitten; der untere Teil trug zwei Zapfen, auf die sich der obere Teil aufstecken ließ. Die Enden der 5 cm langen Drähte wurden auf die unteren Halbzylinder gelegt; das Auflegen der oberen Teile gewährte hinreichenden Kontakt. In dieser Montierung wurde der Draht senkrecht zum Spalt des Spektrographen gehalten, doch konnte man durch einfache Drehung der Klemmeinrichtung den Draht auch parallel zum Spektrographenspalt einspannen. Mittels einer Quarzlinse wurde der Draht auf den Spalt eines Hilgerschen Quarzspektrographen ($E\,2$), der im Nebenzimmer aufgestellt war, verkleinert abgebildet*. Um die Quarzlinse vor Beschädigungen zu schützen, wurde ein Planfenster aus Quarz in der Trennwand der beiden Zimmer befestigt. Für die benutzten Agfa Chromo-Isorapidplatten ergaben fünf bis zehn Explosionen hinreichende Schwärzung (Spaltbreite 0,025 mm).

Allgemeine Eigenschaften der Explosionsspektren. Von dem verschiedenen Verhalten der Linien hinsichtlich ihrer Serienzugehörigkeit sei folgendes erwähnt (vgl. Fig. 1).

Die Glieder der Hauptserie erscheinen als Absorptionslinien, die in den äußeren Partien schwächeren Intensitätsabfall nach Rot als nach Violett zeigen. Auf der Reproduktion sind sieben Glieder ($1s - mp$, $m = 3$ bis $m = 9$) zu erkennen, die mit wachsender Gliednummer deutliche Verbreiterung zeigen. Die Linien der ersten Nebenserie ($2p - md$, $m = 4$ bis $m = 8$) sind ziemlich scharfe Absorptionslinien und zeigen untereinander keine wesentlichen Unterschiede in der Breite. Diese Linien sind von breiten kontinuierlichen Emissionsbändern umgeben. Die Glieder der zweiten Nebenserie ($2p - ms$, $m = 3$ bis $m = 5$) sind ebenfalls ziemlich scharfe Absorptionslinien, hier sind aber die umgebenden Emissionsbänder viel schmäler. In beiden Fällen besitzen die nach Rot anschließenden Emissionsbänder größere Ausdehnung und größere Intensität als die nach Violett. Auch fanden Anderson** bei Eisen und Hori*** bei Kupfer

---

* Herrn Geheimrat Wachsmuth danken wir für die Überlassung des Spektrographen.

** A. a. O.

*** A. a. O.

und Eisen ähnliches Aussehen der Linien. Bei den ersten zwei Gliedern der diffusen Serie von Lithium liegen auf beiden Seiten der Absorptionslinien kontinuierliche Emissionsbänder, und zwar die stärkeren nach Rot. Die Absorptionslinien selbst sind nach Violett verschoben (vgl. Tabelle). Ein derartiges Verhalten findet man bei Linien der Novae und einiger Sterne, was nach McCrea einfach durch absorbierende, mit großer Geschwindigkeit von der Lichtquelle sich entfernende Dampfwolken zu erklären ist*.

	λ theor. Å	λ beob. Å
$2p—3d$	6103,53	6102,9
$2p—4d$	4602,99	4602,1 **

Fig. 1 ist die Reproduktion einer Aufnahme, bei der der Draht horizontal und parallel zur Spaltebene des Spektrographen eingespannt war, bei Fig. 2 wurde der Draht parallel zum Spektrographenspalt gehalten.

Als Verunreinigungen treten Kupfer-, Zink- und Zinnlinien, zum größten Teil in Emission, auf, die durch die Messingklemmbacken bewirkt werden; ferner noch Linien von Calcium I, Calcium II, Magnesium I, Magnesium II und Natrium. Im allgemeinen handelt es sich bei allen Verunreinigungslinien um die ersten Glieder der Hauptserien und ersten Nebenserien. Aus Fig. 2 ist weiter ersichtlich, daß ein Teil dieser Linien außen viel größere Intensität besitzt als in der Mitte, und zwar zeigen besonders Funkenlinien*** in der Nähe der Elektrode, die der Aufladung entsprechend positiv ist, größere Intensität als in der Nähe vom anderen Pol. Nagaoka, Futagami und Machida**** fanden bei Explosionen von dicken Drähten (direkte Aufnahmen) eine stärkere Entwicklung der Explosion in der Nähe der positiven Elektrode.

Auftreten von verbotenen Kombinationen bei Lithium. · Von den bisher bekannten Kombinationen $2p — mp$ treten bei unseren Aufnahmen die beiden ersten Glieder λ 6240,1 und 4636,1 Å auf. Da diese pp-Linien wegen der in diesem Bereich kleinen Dispersion des Quarzapparates schlecht ausmeßbar sind, wurden die Explosionen gleichzeitig mit einem Glas-

* ZS. f. Phys. 57, 367, 1929.

** Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß diese Violettverschiebung durch Vorhandensein von 4601,4 Å ($2p — 4f$) hervorgerufen ist. Theoretische Wellenlängen und Termwerte sind aus A. Fowler, Report on Series in Line Spectra, London 1922, genommen.

*** R. Déchêne, a. a. O.

**** A. a. O.

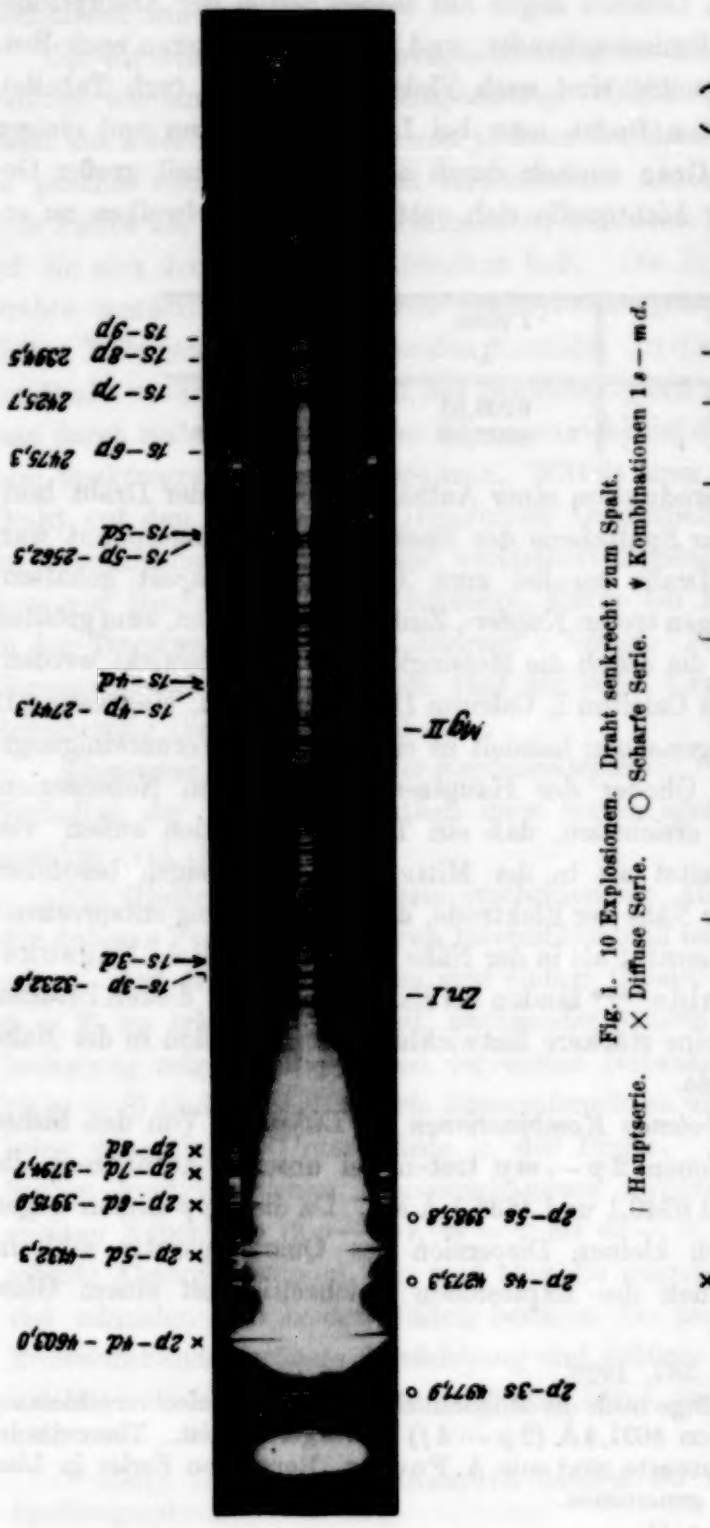


Fig. 1. 10 Explosionen. Draht senkrecht zum Spalt.
| Hauptserie. × Diffuse Serie. ○ Scharfe Serie. ♦ Kombinationen $1s - md$.

Fig. 2. 10 Explosionen. Draht parallel zum Spalt. Seriembezeichnung wie bei Fig. 1.

spektrographen (Fuess) aufgenommen. Die noch in den Bereich fallende Kombination $2p - 4f$, λ 4601,4 Å war von $2p - 4d$, λ 4602,99 Å auf keiner Aufnahme zu trennen.

Sowerby und Barratt* fanden, unseres Wissens erstmalig, bei Lithium die verbotene Kombination $1s - 3d$ (λ 3195,68 Å, dort gemessen 3196,6 Å)**. Auf unseren Aufnahmen befinden sich auf der kurzwelligen Seite der Hauptserienglieder λ 3232,6, 2741,3 und 2562,5 Å noch deutlich erkennbare Absorptionslinien (in der Reproduktion mit ↓ gekennzeichnet; sie sind dort leider nicht gut erkennbar). Es dürfte sich hier um die Kombinationen $1s - md$ handeln. Wir geben anschließend eine Zusammenstellung der theoretisch zu erwartenden, sowie der gemessenen Kombinationen nebst den entsprechenden Linien der Hauptserie***.

Tabelle 1.

Kombination	λ theor. Å	λ beob. Å	Mittlerer Fehler Å
$1s - 3p$	3232,61	3232,97	± 0,05
$1s - 3d$	3195,68	3195,6	± 0,06
$1s - 4p$	2741,31	2741,4	± 0,06
$1s - 4d$	2729,73	2732,3	± 0,07
$1s - 5p$	2562,50	2562,4	± 0,04
$1s - 5d$	2556,95	2557,4	± 0,03

Da die beobachteten Wellenlängenwerte von den theoretischen zum Teil ziemlich stark abweichen, liegt der Gedanke nahe, die Linien könnten durch zufällige Koinzidenz mit starken Verunreinigungslinien vorgetäuscht sein.

Im Falle des ersten Begleiters kommt als Verunreinigung nur die Kupferlinie 3194,1 Å in Frage, die jedoch als Emissionslinie auf der Platte getrennt sichtbar ist. Die Breite von 3195,68 Å wurde zu etwa 1,9 Å bestimmt.

Der zweite Begleiter zeigt von allen die größte Abweichung von der theoretischen Wellenlänge; seine Breite beträgt ungefähr 3,8 Å. In diesen Bereich fällt das Magnesium-I-Triplett $2p - 6d$; dies kommt aber nicht in Frage, da die ersten drei Tripletts dieser Serie fehlen. Schließlich könnte

---

* A. L. M. Sowerby und S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 190, 1926.

** Das Auftreten der $s - d$-Kombinationen wird öfters in der Literatur als bekannt vorausgesetzt, jedoch war es uns nicht möglich, Wellenlängenangaben von Sowerby und Barratt zu finden.

*** Die beobachteten Wellenlängenwerte sind Mittel aus vier bis fünf unabhängigen Messungen.

in dieser Gegend eine Sauerstoff-II-Linie λ 2733,35 Å auftreten; auch sie ist äußerst unwahrscheinlich, da sonst keine Sauerstoff- oder auch Luftlinien gefunden wurden.

In der Nähe des dritten Begleiters, dessen große Flauheit eine Breitenmessung erschwert, könnte die Zink-II-Linie 2557,94 Å ($2\,p_1 - 2\,s$) liegen; jedoch ist die Zink-II-Linie 2502,02 Å ($2\,p_2 - 2\,s$) nicht gefunden worden; ebenso fehlen auch 4923,98 Å ($3\,d_1 - 4\,f$) und 4911,63 ($3\,d_2 - 4\,f$), die noch in den photographierten Bereich fallen.

Es besteht noch die Möglichkeit, daß Übergänge zwischen den *s*- und *f*-Termen stattfinden können; diese Kombinationen lägen, wie die folgende Tabelle zeigt, sehr nahe den *sd*-Kombinationen.

Tabelle 2.

Kombination	theor. Å
$1\,s - 4\,d$	2729,7
$1\,s - 4\,f$	2729,2
$1\,s - 5\,d$	2557,0
$1\,s - 5\,f$	2556,5

Das Auftreten der *sf*-Kombinationen ist jedoch unwahrscheinlich; selbst wenn sie in den Explosionsspektren vorkämen, würde es bei der hier gefundenen Flauheit und großen Breite des zweiten und dritten Gliedes kaum möglich sein, die *sf*-Kombinationen getrennt wahrzunehmen.

Zur Erklärung der beobachteten Linienverschiebungen bestehen folgende Möglichkeiten: Doppler-, Stark- und Druckeffekt. Für theoretische Berechnung der Verschiebung kommen nur die beiden ersten Möglichkeiten in Frage.

Da die verschiedenartigen Linienverschiebungen keine alleinige Anwendung des Dopplereffekts zulassen, wurde zunächst versucht, unter Zuhilfenahme des Starkeffekts die gefundenen Abweichungen zu erklären. Bei Benutzung der Beziehung von Unsöld* — soweit ihre Voraussetzungen bei den in Frage kommenden Linien erfüllt sind** — wurde mit den gemessenen Verschiebungen die Feldstärke errechnet. In fast allen Fällen, wo die Berechnung zulässig ist, erhält man reelle Werte für die Feldstärke,

* A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 388, 1927.

** Es wurden dazu auch einige Linien der Haupt- sowie der diffusen Nebenserie und die *pp*-Kombinationen gemessen und zur Rechnung benutzt. Für die oben erwähnten *sf*-Kombinationen sind die Voraussetzungen der Unsöldschen Formel nicht erfüllt.

die jedoch sehr stark untereinander streuen. Auch unter Berücksichtigung der Überlagerung von Doppler- und Starkeffekt, mit plausiblen Annahmen für die Größe des ersteren, lassen sich die gefundenen Verschiebungen nicht in Einklang bringen. Schließlich darf man eine gute Übereinstimmung schon deshalb nicht erwarten, da die aufeinanderfolgenden Explosionen wohl nicht gleiche Feld- und Dampfdichteverhältnisse haben. Außer der jeweils wirksamen Feldstärke dürften auch noch molare Felder für die Verschiebung eine große Rolle spielen, denn wir fanden, daß gerade bei Benutzung von dicken Drähten, die größere Dampfmengen ergeben, die Begleiter deutlicher hervortraten als bei gepreßten Drähten mit kleinerem Durchmesser.

Nach Humphreys* erfährt die Lithiumlinie 3232,6 Å bei 8 Atm. Überdruck eine Rotverschiebung von 0,06 Å. Bei der von uns beobachteten Verschiebung von 0,36 Å nach Rot sollte dies einem Druck von ungefähr 50 Atm. entsprechen. Drucke von 20 bis 50 Atm. ergeben sich auch nach einigen Überlegungen und Schätzungen Andersons**. Dagegen zeigen 6103,5 Å von Lithium, ebenso die Hauptserienglieder 3302,94, 3302,34 Å von Natrium und die entsprechenden Linien 4047,20 und 4044,14 Å von Kalium nach unseren Messungen (siehe unten) Verschiebungen nach Violett, während die beobachteten Druckverschiebungen für alle nach Rot liegen,

Schließlich sei noch eine Arbeit von Menzies*** über die „fuse-spectra" von Kupfer, Zink und Eisen erwähnt. Zur Erzeugung dieser Spektren arbeitet man mit niederen Spannungen; so wurde bei diesen Versuchen der zu untersuchende Draht über eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt kurzgeschlossen. Aus der Zusammenstellung der gemessenen Linienverschiebungen findet Menzies, daß im allgemeinen die Linien der scharfen Nebenserie nach Rot, die der diffusen Serie nach Violett verschoben werden; der gleiche Befund ergibt sich auch bei Arbeiten mit Starkstrombogen („high-current arcs") sowie Hochdruckbogen („high-pressure arcs").

Zur Deutung dieser Verschiebungen nimmt Menzies an, daß

1. die Bedingungen des Starkstrombogens zu einer Verminderung aller Termwerte Anlaß geben,

2. der Betrag der Termverschiebung in der Reihenfolge s, p, d zunimmt ($\Delta s < \Delta p < \Delta d$).

---

* W. J. Humphreys, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **5**, 324, 1908.
** A. a. O.
*** A. C. Menzies, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 88, 1928.

Hieraus folgt ohne weiteres, daß Linien der scharfen Serie Rotverschiebung, Linien der diffusen Serie Violettverschiebung zeigen müssen.

Wir finden bei den gemessenen Gliedern der scharfen Serie von Lithium Rotverschiebungen (es wurden gemessen 4971,9, 4273,3, 3985,8 Å; 3838,2 ist zu schwach). Bei den ersten beiden Gliedern der diffusen Serie finden wir Violettverschiebungen in Übereinstimmung mit der Regel von Menzies (die folgenden Glieder 4132,29 und 3915,0 Å dagegen sind nach Rot verschoben). Aus den beiden oben angeführten Bedingungen sollte folgen, daß die Hauptserienglieder und auch die *sd*-Kombinationen Violettverschiebungen erfahren müßten. Bei Lithium zeigen das zweite und dritte Glied der Hauptserie entgegengesetztes Verhalten (Rotverschiebung); das vierte Glied ist nach Violett verschoben, ebenso die zweiten Glieder der Hauptserie von Natrium und Kalium. Auch bei den *sd*-Kombinationen ergeben sich Abweichungen*, bei Lithium zeigt nur $1s - 3d$ das nach der Regel von Menzies zu erwartende Verhalten, $1s - 4d$ und $1s - 5d$ sind nach Rot verschoben, ebenso $1s - 3d$ und $1s - 4d$ bei Natrium. $1s - 3d$ bei Kalium zeigt dagegen wieder übereinstimmendes Verhalten.

*Die sd-Kombinationen bei Natrium und Kalium.*** Im Anschluß an die Untersuchungen bei Lithium wurden noch einige Versuche unternommen, um zu sehen, ob diese *sd*-Kombinationen auch bei Natrium und Kalium in Explosionsspektren auftreten.

Bei Natrium liegen die zu erwartenden Kombinationen $1s - 3d$ bei 3426,87 Å, $1s - 4d$ bei 2893,62 Å. Wir fanden zwei Emissionslinien bei 3428,1 und 2894,75 Å (mittlerer Fehler $\pm$ 0,1 Å). Foote, Meggers und Mohler*** haben die Linien $1s - 3d$ zu 3427,1 Å ermittelt. Ferner ist in ihrer Tabelle bei 2894,15 Å eine Linie angegeben, die $1s - 4d$ sein dürfte. Sie zeigt jedoch gegenüber $1s - 3d$ bei Variation der Versuchsbedingungen anderes Verhalten hinsichtlich der Intensität.

Für die zweiten und dritten Glieder der Hauptserie und für die Begleiter sind unsere Linienverschiebungen gleichen Vorzeichens wie die von Foote, Meggers und Mohler gefundenen, jedoch sind in unserem Falle die Abweichungen von den theoretischen Werten größer. Wir lassen eine kleine Übersicht folgen:

---

* Behandlung der *sd*-Kombinationen für Natrium und Kalium siehe unten.

** F. Exner und E. Haschek in H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 6, 117, 1912; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 503, 1924; dort auch P. D. Foote, W. J. Meggers und J. L. Mohler, Astrophys. Journ. **55**, 145, 1922.

*** A. a. O.

Kombination	λ theor. Å	$\Delta\lambda$ Eckstein und Freeman Å	$\Delta\lambda$ Foote, Meggers und Mohler Å
$1s$—$3p_{1,2}$	3302,64	— 0,19	— 0,01
$1s$—$3d$	3426,87	+ 1,23	+ 0,3
$1s$—$4p_{1,2}$	2852,9	— 0,27	— 0,13
$1s$—$4d$	2893,6	+ 1,15	+ 0,55

$\Delta\lambda$ + bedeutet Rotverschiebung.

Bei Kalium liegt die Kombination $1s - 3d$, d' bei 4642,17 und 4641,58 Å; wir fanden eine Emissionslinie bei 4641,65 Å. Andere sd-Kombinationen wurden nicht gefunden*.

Während bei Lithium die Begleiter als Absorptionslinien erscheinen, treten sie bei Natrium und Kalium als Emissionslinien auf, und der kontinuierliche Hintergrund ist bei diesen zwei Metallen viel schwächer als bei Lithium. Dies wird wohl daran liegen, daß wir bei Natrium und Kalium dünnere Drähte benutzten, denn auch Déchêne** fand, daß die Intensität des Kontinuums mit abnehmender Drahtmasse geringer wird.

Herrn Prof. K. W. Meissner schulden wir für seine Anregung, Interesse und hilfreiche Unterstützung aufrichtigen Dank.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut und Universitätssternwarte, Juni 1930.

* Bei Kalium wurden $1s - 3d$, d' und $1s - 4d$ in Absorption zuerst von S. Datta gefunden: Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 69, 1921; **101**, 539, 1922; siehe auch A. L. Narayan und D. Gunnaya, Astrophys. Journ. **57**, 191, 1923.

** A. a. O.

Über durch physikalische Struktur hervorgerufene Kettenreaktionen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 14. Juni 1930.)

Im Anschluß an vorhergehende Abhandlungen werden Wachstumserscheinungen von aus mehreren Stoffen bestehenden Tropfen untersucht. Es wird gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen die betreffenden Stoffe sich nur in einer ganz bestimmten Reihenfolge bilden können, so daß die Bildung eines Stoffes nur dann einsetzt, wenn eine gewisse Menge der vorhergehenden Stoffe schon vorhanden ist, wobei dieser Umstand ganz unabhängig von der chemischen Natur der betreffenden Reaktionen ist und nur durch das Zusammenspielen von Diffusions- und Auflösungserscheinungen bedingt wird.

In einer vorhergehenden Abhandlung* haben wir die Wachstumskurven von flüssigen Tropfen behandelt, in welchen gleichzeitig zwei Prozesse vor sich gehen: einerseits die Bildung der Tropfensubstanz aus den in der umgebenden Lösung enthaltenen Stoffen; diese Bildung findet im ganzen Volumen des Tropfens statt. Andererseits eine Auflösung der Tropfensubstanz, welche nur an der Oberfläche stattfindet.

Für einen „homogenen" Tropfen erhielten wir für die Massenzunahme wegen des ersten Prozesses die folgende Gleichung [l. c. I, Gleichung (3)]:

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_1 = \frac{\frac{4}{3} a \pi r_0^3 q h n_0}{h + \frac{1}{3} r_0 q}, \tag{1}$$

wobei dieselben Bezeichnungen benutzt sind. Da dort angenommen worden ist, daß der Tropfen wesentlich nur aus einer Substanz besteht, so hatten wir $M \sim r_0^3$ und gelangten daher schließlich zu Gleichung (5) von l. c. I.

Nun aber betrachten wir den Fall, daß der Tropfen aus einem Stoff S_1 gebildet ist, und es bilde sich ferner in diesem Tropfen aus den von außen hineindiffundierenden Stoffen ein zweiter Stoff S_2, welcher mit S_1 mischbar ist und welcher an der Oberfläche des Tropfens sich in der umgebenden Flüssigkeit auch auflöst. Indem wir die Menge von S_2 auch durch S_2 bezeichnen, erhalten wir, unter Annahme einer homogenen Konzentrationsverteilung von S_2 im Tropfen, ganz ähnlich wie in l. c. I die Gleichung:

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{\frac{4}{3} a \pi r_0^3 q h n_0}{h + \frac{1}{3} r_0 q} - 4 \pi b r_0^2 \quad (b = \text{Konstante}). \tag{2}$$

* N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **59**, 558, 1930; zitiert als I.

Jetzt aber können wir natürlich nicht mehr $S_2 \sim r_0^3$ setzen, da der Radius des Tropfens nicht durch die Menge von S_2 allein bestimmt wird. Die Betrachtung von (2) führt aber in ganz ähnlicher Weise wie in l. c. zu dem Schluß, daß S_2 überhaupt im Tropfen nur dann vorhanden sein wird, wenn der Radius r_0 größer ist als

$$\bar{r} = \frac{3\,b\,h}{q\,(a\,h\,n_0 - b)}. \tag{3}$$

Betrachten wir nun eine Reihe von Stoffen S_2, S_3, S_4, ... S_n, für welche die Konstanten a, b, n_0, h und q im allgemeinen verschieden sind, was wir dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir sie mit einem entsprechenden Index versehen, so gibt es für einen jeden Stoff S_i einen minimalen Tropfenradius $\bar{r}_i$, unterhalb welchem der betreffende Stoff überhaupt im Tropfen nicht vorhanden sein kann:

$$\bar{r}_i = \frac{3\,b_i\,h_i}{q_i\,(a_i\,h_i\,n_{0\,i} - b_i)}. \tag{4}$$

Wir betrachten nun den Fall, daß für S_1 die Gleichung (5) von l. c. gilt und ordnen die Stoffe S_i in eine Reihe ein, so daß

$$\bar{r}_1 < \bar{r}_2 < \bar{r}_3 < \cdots < \bar{r}_n \tag{5}$$

ist; dann haben wir folgende Erscheinung vor uns:

Unterhalb der Größe $\bar{r}_1$ ist der Tropfen überhaupt nicht existenzfähig. Eine spontane Entstehung des Tropfens aus der Lösung ist unmöglich. Bringt man aber einen aus S_1 bestehenden Tropfen, mit einem Radius $r > \bar{r}_1$, von außen in die Lösung, so fängt er an weiter zu wachsen, besteht aber nur aus S_1, solange sein Radius unterhalb $\bar{r}_2$ bleibt. Beim Erreichen von $\bar{r}_2$ setzt die Bildung von S_2 ein und der Tropfen besteht jetzt aus zwei Stoffen, S_1 und S_2. Wächst er bis $\bar{r}_3$, so fängt auch S_3 an, sich zu bilden, usw. Je größer der Tropfen, aus desto größerer Anzahl von Komponenten wird er aufgebaut sein. Wir haben hier eine Kettenreaktion, welche aber nicht chemischer, sondern rein physikalischer Natur ist. Solche Kettenreaktionen werden besonders in kolloiden Systemen auftreten können.

Unter Umständen, welche in einer Reihe von vorhergehenden Arbeiten untersucht worden sind*, kann der Tropfen beim Anwachsen auf eine bestimmte Größe sich spontan in zwei teilen und können die Teiltropfen bis zu einer nächsten Teilung weiterwachsen. Nach den Ausführungen

* ZS. f. Phys. **46**, 568, 1928; **48**, 513, 1928; **51**, 571, 1928; **53**, 107, 1929; zitiert entsprechend als II, III, IV, V.

auf S. 115 ff. von V werden bei den betrachteten Tropfen diese Teilung und der Kreislauf jedes Tropfens periodisch sein, weil bei den betrachteten Diffusionsprozessen die Mengen der vorhandenen S_i in erster Annäherung durch den Radius des Tropfens nach Gleichung (2) von l. c. I bestimmt sind. Bei ungleicher Teilung (l. c. V, S. 124) wird der kleinere Teil nur aus wenigen, eventuell nur aus einer Komponente bestehen, und sich mit dem Anwachsen mehr und mehr „komplizieren".

Enthält aber der Tropfen eine Komponente, deren Bildung nicht durch (2) beschrieben werden kann, sondern unabhängig von der Größe des Tropfens ist, so wird der Teilprozeß im allgemeinen nicht periodisch sein. Es können dann zwei Fälle vorkommen:

a) Die aufeinander folgenden Teilungen geschehen nach immer kürzeren Zeitintervallen. Dann werden die „Tochtertropfen" immer kleiner und kleiner, und bei Unterschreitung von r_1 verschwinden sie durch Auflösung ganz.

b) Die aufeinander folgenden Teilungen geschehen nach immer größeren Zeitintervallen. Dann erreicht jede nachfolgende „Tropfengeneration" einen immer größeren Radius und also auch eine immer größere Anzahl von Komponenten. Geschieht die Vergrößerung der Intervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Teilungen sehr langsam, so sind die unmittelbar aufeinanderfolgenden Tropfengenerationen einander sehr ähnlich und nur nach einer größeren Anzahl derselben treten Unterschiede auf. Dabei kommt jedesmal eine neue Komponente hinzu, sobald ein nächstes $\bar{r}_i$ erreicht wird.

Besonders interessant ist dabei der Fall einer ungleichen Teilung, wenn sich von einem großen Tropfen ein kleiner Tropfen abtrennt, dessen Radius allerdings größer als $\bar{r}_1$ sein muß. In diesem Falle besteht der sich abtrennende Tropfen nur aus wenigen Komponenten und entwickelt sich allmählich zu einem vielkomponentigen Tropfen, bis zur nächsten Abtrennung. Bemerkenswert ist dabei, daß nach allem oben Gesagten, bei seiner Entwicklung *der Teiltropfen den Kreislauf aller vorhergehenden Tropfengenerationen durchläuft.*

Diese Betrachtungen lassen sich auch auf den Fall ausdehnen, daß die verschiedenen S_i selbständige Phasen bilden, so daß wir ein heterogenes, nicht mehr unbedingt kugelförmiges System erhalten. Man stößt allerdings dann auf größere mathematische Schwierigkeiten.

Dem biologischen Leser ist die Bedeutung dieser Betrachtungen für die Theorie gewisser Lebenserscheinungen ohne weiteres klar.

East Pittsburgh (*Pa.*), Westinghouse Research Laboratories, Mai 1930.

Beweis der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung.

Eine Bemerkung zur Weiss-Heisenbergschen Theorie.

Von **N. S. Akulov** zur Zeit in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 19. Juli 1930.)

Die Erfahrung zeigt, daß ferromagnetische Kristalle 1. scharfe energetische Anisotropie und 2. verschwindend kleine Hysteresisverluste haben. Diese Tatsachen sind bei der Annahme spontaner Magnetisierung, d. h., daß die Magnetisierungsintensität des Kristalls bei dem Ummagnetisierungsprozeß (ohne Rotation des äußeren Magnetfeldes) dem Betrage nach konstant bleibt, miteinander unvereinbar.

§ 1. Die Weiss-Heisenbergsche Theorie ferromagnetischer Kristalle führt zur Existenz spontaner Magnetisierung. Die Erfahrung zeigt demgegenüber, daß die Kristalle von Fe, Ni und Co außerhalb eines Magnetfeldes weit von der Sättigung entfernt sind.

Die Annahme, daß diese Abweichung von der spontanen konstanten Magnetisierung durch irgendwelche Defekte des Kristallgitters oder irgendeine andere noch unbekannte Ursache bedingt wird, läßt sich leicht widerlegen. Zu dem Zweck betrachten wir einen Eiseneinkristall. Wegen der in ihm vorhandenen Defekte könnte man im Sinne der Weissschen Hypothese behaupten, daß zwar die einzelnen Teilgebiete des Kristalls gesättigt sind, daß aber infolge der verschiedenen Richtungen des Vektors der spontanen Magnetisierung in den einzelnen Raumgebieten der Gesamtkristall eine wesentlich geringere Magnetisierungsintensität aufweist. Jetzt kann man nur zwei Annahmen machen:

1. Die spontan magnetisierten Gebiete sind energetisch anisotrop. Dann gäbe es also in ihnen Richtungen spontaner Magnetisierung, für welche die innere Energiedichte des Teilgebiets ein Minimum hat, und solche, für die sie ein Maximum besitzt.

2. Die Defekte des Kristalls wirken so, daß die *spontan* magnetisierten Gebiete energetisch isotrop sind. Die Energiedichte in den Gebieten ist also von der Magnetisierungsrichtung unabhängig (1.).

Nun zeigt die Erfahrung, daß der (praktische) Kristall im ganzen energetisch anisotrop ist.

Aus zahlreichen Messungen von Gerlach, Honda und Maschiyama sowie Webster folgt nämlich, daß die Magnetisierungsarbeit

$$T = \int_0^{J_{\text{Sätt.}}} H\,dJ \tag{1}$$

bei der Magnetisierung in der [100]-Richtung des Kristalls

$$T_{100} = 1{,}1 \cdot 10^4\ \text{Erg/cm}^3 \tag{2}$$

beträgt; dagegen ist die Arbeit bei der Magnetisierung in der [100]-Richtung schon von der Größe

$$T_{110} = T_{100} + 1{,}06 \cdot 10^5 \text{ Erg/cm}^3, \tag{3}$$

während man die größte Magnetisierungsarbeit in der [111]-Richtung benötigt, nämlich:

$$T_{111} = T_{100} + 1{,}4 \cdot 10^5 \text{ Erg/cm}^3. \tag{4}$$

Allerdings weichen die Resultate der oben genannten Forscher ein wenig voneinander ab, aber der Größenordnung nach sind sie in Übereinstimmung.

Die zweite Annahme widerspricht also der Erfahrung. Denn sonst müßte man die ganz gekünstelte Forderung aufstellen, daß es in einem Kristall zwei „Phasen" gibt, eine, welche spontan magnetisiert ist, aber dabei keine energetischen Anisotropieeigenschaften hat, und eine zweite, die anisotrop ist, aber keine spontane Magnetisierung besitzt*.

Es bleibt demnach nur die erste Annahme übrig, welche der Weissschen Theorie entspricht. Bekanntlich hat das Weisssche Modell des Kristalls gleichzeitig energetische Anisotropieeigenschaften und spontane Magnetisierung. Bei Benutzung der Messungsergebnisse für die energetische Anisotropie des Kristalls kann man jetzt leicht zeigen, daß dies Modell zu einem krassen Widerspruch mit der Erfahrung führt. Betrachten wir nämlich nach Weiss den Ummagnetisierungsprozeß. Erfahrungsgemäß fällt die Richtung der leichtesten Magnetisierung mit der [100]-Achse des Kristalls zusammen. Dasselbe muß für die spontan magnetisierten Teilgebiete des Kristalls gelten, denn sonst hätten wir einen Polykristall im kristallographischen Sinne. Die stabile Richtung der spontanen Magnetisierung muß also nach Weiss mit der [100]-Achse zusammenfallen. Alle instabilen Richtungen, für die erfahrungsgemäß die potentielle Energiedichte ein Maximum hat, liegen in den (110)-Ebenen des Kristalls. Die Differenz zwischen der Energiedichte für die instabilen und die stabilen Magnetisierungsrichtungen darf dabei nicht weniger als $T_{110} - T_{100}$ betragen, d. h. der Größenordnung nach

$$Q' = 10^5 \text{ Erg/cm}^3. \tag{5}$$

* Dabei müßten die Teilgebiete der ersten Phase entweder Kugelgestalt oder allgemeiner alle ein- und dieselbe von der thermischen Behandlung unabhängige, ganz bestimmte Gestalt haben. Denn bei verschiedener Gestalt der einzelnen Gebiete wären die Entmagnetisierungskoeffizienten in den verschiedenen Richtungen von einem zum anderen Gebiet unregelmäßig verschieden, wir hätten demnach zwar keine „Materialanisotropie", wohl aber eine „Formanisotropie", und diese würde eine regellose energetische Anisotropie der Teilgebiete der ersten Phase hervorrufen, was der Voraussetzung widerspricht.

Bei dem Ummagnetisierungsprozeß parallel der [100]-Achse des Kristalls geht der Magnetisierungsvektor in jedem Weissschen Teilgebiet aus einer stabilen Lage durch die instabile wieder in die stabile Lage über, welche der ursprünglichen Richtung antiparallel ist. Dabei muß mindestens die Differenz Q' in Hysteresiswärme verwandelt werden. Die gesamte Hysteresiswärme beim Kreisprozeß ($Q = 2\,Q'$) muß also der Größenordnung nach mindestens $2 \cdot 10^5$ Erg/cm^3 betragen.

Die Erfahrung zeigt aber, daß Einkristalle ohne merkliche Defekte praktisch keine Hysteresisverluste haben. Das Vorhandensein spontan magnetisierter Teilgebiete in Kristallen ist somit unmöglich. Bei dem Ummagnetisierungsprozeß ohne Rotation des äußeren Magnetfeldes bleibt die Magnetisierungsintensität des Kristalls J nicht konstant, wie es die Weiss-Heisenbergsche Theorie postuliert, sondern geht von positiven Werten durch den Punkt $J = 0$ zu negativen Werten über.

§ 2. Es ist nicht zweifelhaft, daß die ferromagnetischen Stoffe unterhalb des Curiepunktes eine große negative innere Energie haben, welche beim Curiepunkt unter Absorption von Wärme verschwindet. Das Vorhandensein dieser Energie U_m ist mit dem des Ferromagnetismus verknüpft, da im Curiepunkt gleichzeitig Wärmeabsorption und Verschwinden der Sättigungsintensität $J_{\text{Sätt.}}$ stattfindet. Diese funktionelle Abhängigkeit der Energiedichte U_m von $J_{\text{Sätt.}}$ gibt die Weisssche Theorie richtig wieder. Außerdem wurde von Heisenberg ein großer Fortschritt gemacht, indem er zeigte, daß diese „magnetische" Energie U_m als Austauschenergie der Elektronen gedeutet werden kann. Nun gibt es aber in der Weissschen Theorie bei konstanter Temperatur keinen Übergang von $J_{\text{Tempor.}} = 0$ zu $J_{\text{Temp.}} = J_{\text{Sätt.}}$, was, wie oben bereits gesagt, im Widerspruch mit der Erfahrung ist. Der Grund, warum im allgemeinen die Weiss-Heisenbergsche Theorie die thermischen Eigenschaften der Ferromagnetica richtig wiedergibt, beruht in der Tatsache, daß die Magnetisierungsarbeit des Übergangs von $J_{\text{Temp.}} = 0$ zu $J = J_{\text{Sätt.}}$ erfahrungsgemäß sehr klein im Vergleich zu seiner inneren Energie U_m ist.

Daraus folgt, daß die Energiedichte des Kristalls im unmagnetisierten Zustande $(U_m)_{J=0}$ von derselben Größenordnung sein muß wie die in der Weiss-Heisenbergschen Theorie im Sättigungszustand $(U_m)_{J=J_{\text{Sätt.}}}$

Die innere magnetische Energiedichte U_m des Kristalls ist also von der temporären Magnetisierung der Größenordnung nach unabhängig und ändert sich stark nur mit der Temperatur und damit auch mit $J_{\text{Sätt.}}$.

Stellt man jetzt die oben bewiesene Unmöglichkeit der spontanen Magnetisierung des Kristalls mit der Richtigkeit der in der Weiss-

Heisenbergschen Theorie sich ergebenden Beziehung zwischen U_m und $J_{\text{Sätt.}}$ gegenüber, so sieht man, daß die Grundannahme der Weiss-Heisenbergschen Theorie in der folgenden Weise verändert werden muß. Die Weisssche formale Annahme

$$H_i = H + N J_{\text{Temp.}} \tag{6}$$

und das Heisenbergsche Modell sowie seine Rechenmethode für einen Kristall mit parallel und antiparallel gerichteten Spinmomenten der Elektronen können nur in dem Falle der Sättigung gültig sein, d. h., wenn der Kristall sich schon in einem genügend starken Felde befindet. Statt (6) muß man also schreiben:

$$H_i = H + N J_{\text{Sätt.}}, \tag{7}$$

wo $J_{\text{Sätt.}}$ die Sättigungsintensität bei gegebener Temperatur ist.

In demselben Sinne muß man auch die von Heisenberg abgeleiteten Beziehungen verstehen. Die Größe $m_0/n = y$ müßte in ihnen also das Verhältnis der Sättigungsintensität bei gegebener Temperatur zur Sättigung im absoluten Nullpunkt bedeuten (nicht aber das Verhältnis der temporären Intensität zur Sättigungsintensität im absoluten Nullpunkt).

Dann kommt die temporäre Intensität in diesen Theorien nicht in Frage. Demzufolge ergibt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung keine spontane Magnetisierung, wohl aber ungefähr die richtige Abhängigkeit der Sättigungsintensität und der inneren Energiedichte des Kristalls von der Temperatur sowie auch die Erklärung des Curiepunktes*.

Was nun das Weisssche Modell der Anisotropie des Kristalls und der Hysteresisverluste anbetrifft, so muß es selbstverständlich verworfen werden.

Die Berechnung der energetischen Verhältnisse des Übergangs $0 \leqslant J_{\text{Temp.}} \leqslant J_{\text{Sätt.}}$ bei konstanter Temperatur, der in der Weiss-Heisenbergschen Theorie „verboten" war, ist eines der weiteren Probleme des Ferromagnetismus.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut der Universität.

* Einige Abweichungen von der Theorie werden allerdings auf diese Weise nicht beseitigt. Siehe die soeben erschienene Arbeit von K. Honda, ZS. f. Phys. **63**. 141, 1930. Wir geben die Formel (7) nur, um ersichtlich zu machen, wie die Weisssche Theorie sich von der Vorstellung der spontanen Magnetisierung befreien kann. Es ist dabei überflüssig, diese Theorie näher zu diskutieren, da die Heisenbergsche Theorie zu im wesentlichen identischen Endbeziehungen führt.

Zur Frage nach Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons.

Von **V. Ambarzumian** und **D. Iwanenko** in Charkow.

(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Es wird versucht, die in der Quantenelektrodynamik eintretende Schwierigkeit der unendlichen Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst durch Einführung von Differenzengleichung anstatt Differentialgleichungen zu vermeiden. Diese Auffassung gestattet die von Klein* an einem Beispiel betonte Schwierigkeit der relativistischen Wellengleichung im wesentlichen zu beseitigen.

Die Quantenelektrodynamik von Heisenberg und Pauli** führt zu unendlicher Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst. Der Grund dafür besteht in der in der Quantenmechanik bisher so gut bewährten Annahme des punktförmigen Elektrons. In der klassischen Theorie konnte man diese Schwierigkeit durch die Einführung eines endlichen Elektronenradius r_0 überwinden (obgleich auch nicht auf ganz einwandfreiem Wege). Eine solche Annahme ist in der Quantenmechanik nicht möglich.

Es hat nämlich überhaupt keinen Sinn, über die Struktur des Elektrons zu sprechen, da die Bestimmung derselben sich notwendig auf die Messung der Entfernungen zwischen je zwei Punkten des Elektrons zurückführen muß. Die Messung einer Strecke auf dem Elektron muß man aber z. B. mittels eines „γ-Strahlmikroskops" durchführen. Da der Radius des Elektrons sicher nicht größer als 10^{-12} cm ist, sind wir gezwungen, Strahlen mit einer Wellenlänge zumindest nicht größer als 10^{-13} cm zu benutzen. Dann wird der Elektronenradius in erster Näherung gemessen. Unter Einwirkung dieser Lichtquanten erleidet das Elektron einen Rückstoß, ändert also seine Geschwindigkeit. Die Größe der Geschwindigkeitsänderung hängt von der Richtung ab, ist aber von der Ordnung der Lichtgeschwindigkeit. Solche Unbestimmtheit in der Geschwindigkeit für den Beobachtungsmoment bedingt eine entsprechende Unbestimmtheit für die ausgerechnete Länge auf dem ruhenden Elektron, da die Lorentzkontraktion auch unbestimmt ist.

Es hat also überhaupt keinen Sinn, über die Form und Struktur des Elektrons im gewöhnlichen Sinne zu sprechen, denn der Fehler in der Bestimmung einer Länge auf dem Elektron hat die Größenordnung dieser Länge selbst. Es scheint daher nötig, den ganzen üblichen Begriff der

---

* O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 189, 1927.

** W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **61**, 1, 1929.

räumlichen Ausdehnung für solche kleinen Partikeln zu ändern. Hier möchten wir einen ganz vorläufigen Ausweg vorschlagen, der aber vielleicht dazu dienen kann, eine konsequente Theorie, die endgültig das Problem des Raumes in Quantenmechanik lösen wird, aufzusuchen.

1. Wir führen im dreidimensionalen Raume ein kubisches ganzzahliges Punktgitter mit der vorläufig noch unbestimmt bleibenden Gitterkonstante a ein.

Wir fordern, daß die Elektronen sich nur in Gitterpunkten befinden können, also nur die folgende Koordinaten haben sollen:

$$x = ka, \quad y = ma, \quad z = na \quad (k, m, n = 0, 1, 2 \cdots -1, -2 \cdots)$$

Wir müssen also alle Gleichungen der Atommechanik als Differenzengleichungen aufschreiben. Dabei sollen unsere Differenzengleichungen bei $a \to 0$ in gewöhnliche Differentialgleichungen der Quantenmechanik übergehen. Natürlich sollen dabei alle Koordinatendifferenzen endlich bleiben, also unsere Quantenzahlen k, m, n gegen ∞ streben. Die Lösungen der Differenzengleichungen müssen zu entsprechenden Lösungen von Differentialgleichungen konvergieren.

Angenähert können wir annehmen, daß jeder Operator $\partial/\partial x$ durch die entsprechende Differenzbildung $\varphi_x = \varphi(x + a) - \varphi(x)/a$ ersetzt wird. Die Form der Gleichungen bleibt dabei beibehalten*.

Unsere nächste Aufgabe ist die Berechnung der Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst. Dazu müssen wir die Greensche Funktion $g(p_1 p')$ der Laplaceschen Gleichung:

$$\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0 \tag{1}$$

bei $p = p'$ aufsuchen, denn die Rückwirkung des Elektrons mit sich selbst ist nach der Heisenberg-Paulischen Quantenelektrodynamik gleich:

$$\varepsilon = 2 e^2 g(p_1 p) \tag{2}$$

[in der Arbeit von H. P. ist nur die elektrostatische Rückwirkungsenergie ausgerechnet, vom Betrag $\frac{1}{2} e^2 g(p_1 p)$. Wenn man aber auch die magnetische Wechselwirkungsenergie berücksichtigt, so muß man den viermal größeren Wert nehmen, denn bei Summation nach allen Zuständen können wir nicht die Glieder der Größenordnung $(v/c)^2$ vernachlässigen].

Wir begnügen uns mit einer approximativen Ausrechnung des Wertes von $g(p_1 p)$. Nehmen wir an, daß auf einem gewissen großen Abstand die Funktion $g(p_1 p')$ den gewöhnlichen Charakter des Coulombschen Gesetzes hat, d. h. die Form $1/r_{pp'}$, so erhalten wir aus unserer Diffe-

* R. Courant, K. Friedrichs und H. Loeny, Math. Ann. **100**, 32, 1928.

renzengleichung ein System von linearen Gleichungen, welches $g(p_1 p)$ definiert. Dabei ist natürlich angenommen, daß das System in einen Kasten gelegt wird, der genügend große Abmessungen hat. Wir haben so viele Gleichungen, wie es Punkte innerhalb des Gebietes gibt, an dessen Rand wir die klassischen Werte von $g(p_1 p')$ vorgeschrieben haben.

Es wurden der Reihe nach die Gebiete mit einem, dann sieben und endlich 19 inneren Punkten genommen und die Rechnung durchgeführt. Dabei konvergierten die Werte von $g(p_1 p)$ schnell, und es ergibt sich mit hinreichender Genauigkeit:

$$g(p_1 p) = \frac{3{,}17}{a}. \tag{3}$$

Daraus folgt für die Selbstrückwirkungsenergie:

$$\varepsilon = \frac{6{,}34\, e^2}{a}. \tag{4}$$

Nehmen wir an, daß die Ruheenergie des Elektrons eine rein elektromagnetische Natur hat, d. h. $mc^2 = \varepsilon$, so erhalten wir:

$$a = \frac{6{,}34\, e^2}{mc^2}, \tag{5}$$

also der Größenordnung nach gleich dem klassischen Durchmesser des Elektrons.

Es wäre natürlich von Wichtigkeit, einen expliziten Ausdruck für das elektrostatische Wechselwirkungsgesetz zu bekommen.

2. Aus unseren Annahmen folgt unmittelbar die Existenz einer maximalen Packung des Raumes durch die Elektronen. Vorläufig sind wir dazu gezwungen, auch für die Protonen dasselbe Punktgitter anzunehmen. Dann folgt die Existenz eines maximalen möglichen Anstiegs des Potentials auf einer gegebenen Strecke der Länge a. Bringen wir nämlich zwei Schichten der Elektronen und Protonen auf eine solche Entfernung, so muß man zur Verwirklichung eines vorgeschriebenen Potentialsprungs (sagen wir z. B. $2\,mc^2$) eine bestimmte Anzahl der Partikel in jedem Flächenelement haben. Sei N die Anzahl der Partikel in der Flächeneinheit und l die Entfernung zwischen den Schichten, dann ist die Größe des Potentialsprungs gegeben durch:

$$V_2 - V_1 = 2\pi e^2 N l.$$

Setzen wir hier $V_2 - V_1 = 2\,mc^2$ und $l = a$, so bekommen wir für diesen Fall:

$$N = \frac{mc^2}{\pi e \varepsilon a}.$$

Aber nach (5) ist $\frac{mc^2}{\pi e^2} = \frac{6{,}84}{\pi a}$, und folglich:

$$N = \frac{3{,}17}{3{,}14} \cdot \frac{2}{a^2}. \tag{6}$$

Erinnern wir uns jetzt, daß gerade ein Sprung der Größe $2mc^2$ bei der von Klein durchgeführten relativistischen Behandlung des Durchgangs der Elektronen durch eine Potentialwand eine kritische Bedeutung hatte, daß nämlich im Falle eines größeren Sprunges die Wand vollkommen durchsichtig war.

Nun sehen wir, daß die dazu erforderliche Flächendichte der Partikel ungefähr gleich der maximal möglichen ist, welche nach unseren Vorstellungen überhaupt existieren kann (denn in jedem Gitterpunkt können sich nicht mehr als zwei Partikel mit entgegengesetzten Spinrichtungen befinden). Also gestattet die Einführung des diskontinuierlichen Raumes für diesen Fall das Kleinsche Paradoxon zu beseitigen.

Wenn der Abstand zwischen zwei Schichten größer ist als a und somit der maximale Potentialsprung größer als $2mc^2$, erscheinen die Verhältnisse recht kompliziert. Denn in der für den Durchgang der Barriere nötigen Zeit muß sich unsere Potentialwand erheblich zerstören infolge des Spiels der elektromagnetischen Kräfte zwischen Partikeln, welche die Potentialwand erzeugen, und infolge der Zerfließung der Wellenpakete der die Wand konstituierenden Partikel. Also muß sich die Höhe der Potentialwand vermindern.

Schluß. Die hier vorgeschlagene Quantelung ist nicht invariant gegen beliebige Drehungen und Verschiebungen der Koordinaten, aber es scheint uns die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, auf eine spezielle Weise die Invarianz der Gleichungen zu sichern. Vielleicht muß man das vierdimensionale Volumen als einfachste invariante Größe einführen und fordern, daß es immer eine bestimmte Anzahl der Gitterpunkte enthalte*.

Ein anderer geistreicher Vorschlag, die Transformationen des Gitterraumes zu behandeln, rührt von Herrn Dr. H. D. Ursell her, der eine Analogie mit dem Spinelektron ins Auge gefaßt hat. Man kann nämlich festsetzen, daß ein bestimmter Punkt des Gitters nach der Transformation eine bestimmte Wahrscheinlichkeit hat, in irgendwelchem Punkte des zweiten

* Dieser Gedanke war von Jordan ausgesprochen, der seinerseits zu einigen analogen Ideen über die Quantelung des Raumes gekommen war. Herrn Professor P. Jordan sind wir für die kritische Bemerkung zu diesen Überlegungen zu bestem Dank verpflichtet.

Gitters getroffen zu werden (so daß eine Wahrscheinlichkeit besteht, eine andere ganzzahlige Koordinate zu bekommen). Zwar lassen sich auf diese Weise Translationen streng behandeln, die Drehungen aber bieten größere Schwierigkeiten.

Es entsteht natürlich die Frage, ob die Zeit auch gequantelt sein solle. Die Antwort scheint notwendig positiv zu lauten. Ganz abgesehen von der notwendigen vierdimensionalen Symmetrie legt die Existenz einer minimalen Entfernung auch die Annahme einer *minimalen Wellenlänge* nahe, sowohl für das Licht als auch für die Materie; und somit kommen wir zur Existenz einer *maximalen Frequenz*. Und die maximale Frequenz des Lichtes bedeutet wahrscheinlich nichts anderes als das minimale Zeitintervall, sagen wir $\Delta t = \frac{1}{c}\Delta x$. Es möge nun versuchsweise diese maximale Lichtfrequenz der Größenordnung nach der Frequenz der Lichtquanten, die bei der Vernichtung der Protonen und Elektronen entstehen, gleichgesetzt werden. Es sei also

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = c \text{ und } \nu_{\max} = \frac{M+m}{2h}c^2 = \frac{1}{\Delta t}.$$

Daraus folgt: $\frac{M}{m} \cdot \frac{e^2}{hc} \approx 1.$

Die empirische Tatsache der übereinstimmenden Größenordnung von Feinstrukturkonstante und Massenverhältnis der Protonen und Elektronen kann somit theoretisch verständlich gemacht werden.

Wir möchten danach hoffen, daß die hier entworfenen Überlegungen vielleicht zur Förderung der Kernprobleme beitragen könnten.

Anmerkung bei der Korrektur. Heisenberg hat eine analoge Quantelung versucht. Es ist ihm gelungen, die Differenzenwellengleichung für das freie Elektron zu integrieren Dabei ergab sich die sehr merkwürdige Eigenschaft des maximalen Eigenwertes. Herrn Prof. W. Heisenberg müssen wir herzlich danken für seine liebenswürdige Mitteilung.

Charkow, Physikalisch-Technisches Institut.

Die Kausalität in der Physik.

Von **G. W. Kellner** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 22. Juli 1930.)

Es wird gezeigt, daß der scheinbare Widerspruch zwischen der Quantentheorie und dem Kausalitätsaxiom sich dadurch löst, daß die Aussage dieses Axioms bei den verschiedenen Autoren verschieden gefaßt wurde. Diejenige Fassung des Axioms, die von Kant als denknotwendig bezeichnet wurde, ist mit der Quantentheorie in Einklang.

§ 1. In den letzten Jahren ist von vielen Forschern wiederholt die Ansicht ausgesprochen worden, daß denjenigen physikalischen Größen und den sie bestimmenden Gleichungen, die sich auf das Verhalten der Atome und Elektronen beziehen, nur eine statistische Bedeutung beigelegt werden könne und daß hierdurch die Gültigkeit des Kausalgesetzes für atomare Vorgänge so prinzipiell verletzt sei, daß es durch keine andere Betrachtungsweise dieser Vorgänge möglich sei, das Kausalgesetz wieder in Kraft zu setzen. Es könnte nun scheinen, als ob die Frage nach der Geltung des Kausalgesetzes für die Physik keine so unmittelbare Bedeutung hätte; denn es ist die Aufgabe des Physikers, die Natur zu beschreiben, wie sie sich ihm unmittelbar oder durch das Experiment darbietet, und es ist von diesem Gesichtspunkt aus nicht ohne weiteres ersichtlich, warum in einer solchen Beschreibung, die sich nur an Tatsachen zu halten hat, die Frage nach der Gültigkeit des Kausalgesetzes überhaupt eine Rolle spielen soll.

Die Bedeutung dieser Frage wird aber sogleich klar, wenn man sich vor Augen hält, daß Kant und nach ihm Helmholtz gezeigt haben, daß jegliche Erfahrung, sofern sie mehr ist als ein nur registrierendes und rubrizierendes Hinnehmen von Erscheinungen, sofern sie also zur Aufdeckung von Zusammenhängen in der Wirklichkeit dienen soll, die Gültigkeit des Kausalitätsaxioms zur unbedingten Voraussetzung hat. Danach wäre die *Gültigkeit dieses Axioms das prius jedes Experiments.* Wenn also diejenigen Forscher recht hätten, die die Gültigkeit dieses Axioms bezweifeln, so würde damit — so scheint es — jeglicher Art von Erfahrungswissenschaft, insbesondere also der Naturwissenschaft, die unentbehrliche Grundlage entzogen.

Diese Gedankengänge Kants und Helmholtzs sind den Leugnern des Kausalgesetzes gewiß nicht unbekannt gewesen; sie haben daher auf

die Weise den Zwiespalt zu beseitigen versucht, daß sie die Richtigkeit dieser Gedankengänge unter Hinweis auf Hume und die Positivisten bestritten, welche das Kausalgesetz als reinen Erfahrungssatz betrachten, der also auch durch die Erfahrung widerlegt werden könne. Nun hat aber Kant, obwohl ihm, wie man weiß, die Philosophie Humes bekannt war, seine These von der Denknotwendigkeit des Kausalsatzes bewiesen. Wenn aber verschiedene Autoren von einem aufgestellten Satze zu so verschiedenen Auffassungen kommen, so liegt die Vermutung nahe, daß beide mit dem Satze nicht das gleiche gemeint haben.

Die Entwicklung ist einen anderen Weg gegangen. Viele Physiker und Philosophen sind, wohl durch die Gedankengänge des Positivismus veranlaßt, zu der Ansicht gekommen, daß dem Kantschen Beweise nicht zu glauben sei. Für sie ist dann der Kausalsatz ein Erfahrungssatz; und wenn ein durch die bisherige Erfahrung noch so gut bestätigter Satz in einem neuen Wissensgebiet nicht mehr erfüllt zu sein scheint, so müßte er falsch sein. Diese Auffassung des Kausalsatzes ist aber nicht Allgemeingut geworden, da trotz der positivistischen Einwände viele Forscher nach wie vor den Kantschen Beweis von der Denknotwendigkeit des Kausalsatzes für richtig halten.

Wir wollen hier aber nicht auf den Kantschen Beweis eingehen. Sondern es möge der Kantsche Beweis als wahr unterstellt werden. Dann ist es also notwendig, zu versuchen, die Quantentheorie, die das Verhalten der Atome und Elektronen richtig beschreibt, mit dem Kausalitätsaxiom zu vereinbaren. Um aber nicht in die gleichen Widersprüche zu verfallen, in die sich die Philosophie bei der Behandlung des Kausalitätsproblems immer wieder verstrickt hat, müssen wir zuerst feststellen, welche Fassung des Kausalsatzes dem Kantschen Beweis zugrunde gelegen hat und wie sie sich von der Auffassung der Positivisten unterscheidet. Dann werden wir den Nachweis erbringen können, daß der Kantsche Kausalsatz mit der Quantentheorie in Einklang ist.

§ 2. In Kants „Kritik der reinen Vernunft", 1. Auflage, lautet der Kausalsatz bekanntlich so: „Alles, was geschieht (anhebt zu sein), setzt etwas voraus, worauf es nach einer Regel folgt."* Und hier scheint der Kern des Mißverständnisses zu liegen. Diese Fassung ist nämlich so unbestimmt, daß die verschiedensten Auslegungen möglich erscheinen. Das hat Kant wohl selbst erkannt; er faßte daher in der zweiten Auflage den

* Elementarlehre, II. Teil, 1. Abteilung, II. Buch, II. Hauptstück, 3. Abschnitt, Analogie B.

Kausalsatz so: „Alle Veränderungen geschehen nach dem Gesetz der Verknüpfung von Ursache und Wirkung." Und die Behauptung, die Kant beweist, ist die, daß dieser Satz ein Axiom ist, das a priori gilt, also unabhängig von jeder Erfahrung gilt, und daß überhaupt Erfahrung nur möglich ist, sofern der Satz gilt.

Schon die zu beweisende Behauptung zeigt deutlich, daß Kant unter diesem Satze keinen Erfahrungssatz verstehen konnte; denn wenn die Gültigkeit des Satzes die Voraussetzung für jede Erfahrung ist, so *muß jede Erfahrung den Satz bestätigen, und es kann keine Erfahrung geben, die ihm widerspricht.* Danach ist klar, daß es Kants Auffassung entspricht, wenn wir den Satz dahin auslegen: *Es gibt einen eindeutigen, universellen strukturellen Zusammenhang zwischen allen, also auch zwischen den elementarsten Ereignissen in der Natur.* Die Behauptung ist also, daß nur unter der Voraussetzung der Gültigkeit dieses Satzes überhaupt Erfahrung über die Natur möglich ist, wenn, wie schon gesagt wurde, Erfahrung mehr sein soll als eine Registrierung und Rubrizierung von Erscheinungen, wenn also sie dazu dienen soll, Zusammenhänge in der Wirklichkeit aufzudecken, zu *erkennen**.

Es ist historisch vollauf zu verstehen, daß dem Kantschen Kausalsatz diese Auslegung bisher nicht gegeben wurde, insbesondere nicht von den Physikern; denn den Überlegungen der vorkantischen Philosophen und der philosophierenden Physiker lag ein anderer Kausalitätsbegriff zugrunde, der seinen schärfsten Ausdruck findet in Francis Bacons Ausspruch: „Wissen ist Macht", der die Möglichkeit eines zweckhaften und nützlichen Eingriffs in den Ablauf der Geschehnisse charakterisiert. Obwohl dieser Kausalitätsbegriff, den ich den technischen nennen möchte, denkbar anthropomorph ist und die Forderung der Freiheit der Wissenschaft von menschlichen Zweck- und Nützlichkeitsgedanken nicht neu ist, so ist es dennoch der technische Kausalitätsbegriff, der bisher der physikalischen Diskussion zugrunde lag und der als der physikalische Kausalitätsbegriff aufgefaßt wurde. Legt man nun diesen Kausalitätsbegriff zugrunde, so muß man notwendig zu einer falschen Auslegung des Kausalsatzes kommen*.

§ 3. In der sogenannten klassischen Periode der Physik, insbesondere in der Entwicklung der Physik von Laplace bis zur allgemeinen Rela-

---

* Bei unserer Auslegung des Kausalsatzes sieht man leicht die Richtigkeit des Kantschen Beweises ein, während bei einer falschen Auslegung sich leicht Einwände machen lassen. Ich möchte aber hierauf nicht eingehen, da es den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde.

tivitätstheorie, erblickte man die Gewähr für die Gültigkeit des Kausalgesetzes im folgenden: Die physikalischen Größen, die den Zustand der Natur beschreiben, sind gewissen Differentialgleichungen unterworfen, die zeitliche Differentialquotienten dieser Größen enthalten. Die Lösung dieser Differentialgleichungen, die also die Abhängigkeit der physikalischen Größen von der Zeit angibt und somit die Zustandsänderungen in der Natur beschreibt, ist ihrerseits abhängig von gewissen Integrationskonstanten oder (bei partiellen Differentialgleichungen) rein räumlichen Funktionen, die durch den Zustand der Dinge in einem bestimmten Zeitpunkt, z. B. am Beginn eines zu betrachtenden Prozesses, festgelegt werden. Ist also dieser Anfangszustand vorgegeben, so kann aus der Lösung der physikalischen Differentialgleichungen exakt berechnet werden, wie der Zustand der Dinge zu einer beliebigen späteren Zeit sein wird. Oder wenn der Endzustand, also der Zustand der Dinge am Ende eines Prozesses, vorgegeben wird, so kann man ebenso genau berechnen, wie der Zustand an einem beliebigen früheren Zeitpunkt war.

Das geläufigste Beispiel für diese Aussage bildet die Bewegung der Planeten um die Sonne. Die Lösung der Differentialgleichung dieses Problems ergibt, daß jeder Planet auf einer Ellipse um die Sonne herumlaufen muß, doch ist die Größe und Form der Ellipse noch gänzlich frei. Erst wenn man weiß, wo sich der Planet in einem bestimmten Augenblick befand und wie groß in diesem Augenblick seine Geschwindigkeit war, dann ist die Größe und Form seiner Ellipsenbahn eindeutig festgelegt. Hier bilden also Ort und Geschwindigkeit des Planeten zu einer bestimmten Zeit den Anfangszustand, von dem aus jeder spätere Zustand bzw. den Endzustand, von dem aus rückwärts jeder frühere Zustand mit jeder nur wünschenswerten Genauigkeit zu berechnen ist.

Das Anziehungsgesetz der Sonne, das in der Differentialgleichung berücksichtigt wird und das als Lösung dieser Gleichung eben die elliptischen Bahnen ergibt, sowie der für einen bestimmten Zeitpunkt fest vorgeschriebene Zustand (Ort und Geschwindigkeit) bilden also die gemeinsamen *Ursachen* für alle Zustände (Orte und Geschwindigkeiten) des betrachteten Planeten für alle früheren und späteren Zeiten.

Wir bemerken hier eine scharf ausgeprägte Symmetrie zwischen Anfangs- und Endzustand, die zwar in Kants Fassung des Kausalsatzes und in unserer Auslegung dieses Satzes enthalten ist, mit der Baconschen Fassung aber schwer verträglich erscheint. Die Einseitigkeit des Zeitablaufs, die in der Kantschen Fassung nicht zum Ausdruck kommt, scheint aber mit dem technischen Kausalitätsbegriff unlöslich verknüpft zu sein, nach welcher die Ursache zeitlich

vor der Wirkung liegen muß*. Bei Kant selbst ist hierbei ein Mangel in der Systematik der Darstellung zu bemerken, der wohl aus den gleichen Gründen wie die oft so falsche Auslegung seines Kausalsatzes zu erklären ist. In der Kritik der reinen Vernunft hat er anscheinend noch an die Einseitigkeit des Zeitablaufs geglaubt, die sich auch in der Fassung des Kausalsatzes in der ersten Auflage findet. Daß aber auch eine erst in der Zukunft sich verwirklichende Tatsache als Ursache einer schon früher eingetretenen Wirkung angesehen werden kann, war schon Aristoteles bekannt, der die causa efficiens und die causa finalis unterschied. In der abendländischen Philosophie war es insbesondere Leibniz, der zeigte, daß die „causes efficientes" und die „causes finales" untereinander völlig gleichberechtigt seien. In der Physik wird diese Gleichberechtigung besonders klar, wenn man sich überlegt, daß die Differentialgleichungen, denen die physikalischen Größen unterworfen sind, in der Form eines Wirkungsprinzips geschrieben werden können, das sich stets in der Form eines zeitlichen Integrals darstellt, das also auf eine noch direktere Weise als die Differentialgleichungen verschiedene Zeitpunkte miteinander verbindet. Letzten Endes beruht die Vertauschbarkeit von Ursache und Wirkung auch in der Physik darauf, daß man in ihren Differentialgleichungen bzw. Wirkungsprinzipien die Richtung des Zeitablaufs umkehren kann, so daß man das, was man bei der einen Richtung des Zeitablaufs als Ursache empfindet, in der anderen Richtung des Zeitablaufs als Wirkung betrachten kann, und umgekehrt. Die Umkehrbarkeit der Zeitrichtung ist aber zwangsläufig mit der Möglichkeit der Zeitmessung verknüpft; eine Zeitmessung geschieht nämlich stets durch die Erzeugung einer „äquidistanten Punktreihe auf der Zeitachse", die nur mit Hilfe periodischer Vorgänge möglich ist, die wir Uhren nennen, so z. B. durch das Nullwerden des Ausschlages eines schwingenden Pendels oder dergleichen. Periodische Vorgänge sind aber dadurch charakterisiert, daß ihr Verlauf von der Richtung des Zeitablaufs unabhängig ist.

Später hat auch Kant in der „Kritik der Urteilskraft", insbesondere in den §§ 62 und 68, die causa finalis berücksichtigt**. Er betont besonders, daß es sich bei dieser Form der Kausalität nicht etwa um Teleologie handele, indem er sagt: „Diese intellektuelle Zweckmäßigkeit aber, ob sie gleich objektiv ist (nicht, wie die ästhetische, subjektiv), läßt sich gleichwohl ihrer Möglichkeit nach als bloß formale (nicht reale), d. i. als Zweckmäßigkeit, ohne daß doch ein Zweck ihr zugrunde zu legen, mithin Teleologie dazu nötig wäre, gar wohl, aber nur im allgemeinen begreifen." Und an einer anderen Stelle: „Es soll dadurch nur eine Art der Kausalität der Natur bezeichnet werden, um die Regel, darnach gewissen Produkten der Natur nachgeforscht werden muß, vor Augen zu haben."

Wir sehen, daß auch Kant die Gleichberechtigung von Ursache und Wirkung, die in der Umkehrbarkeit der Richtung des Zeitablaufs liegt, anerkannt hat. Das ist kein Wunder, da auch schon vor Kant die physikalischen Gleichungen in Form des Wirkungsprinzips geschrieben werden konnten; bei diesem

---

* Auch bei Reichenbach, Naturphilosophie (im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik), Ziffer 20, wird die Einseitigkeit des Zeitablaufs zur Aussage des Kausalsatzes gezählt. Sie gehört aber ebensowenig dazu wie die ebenda genannte endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wirkungen und die Abnahme der Wirkungsintensität mit wachsender räumlicher und zeitlicher Entfernung.

** Ich wurde hierauf von Herrn Prof. Dessoir freundlicherweise hingewiesen.

aber bedeutet die Umkehrung der Zeitrichtung nur die Aufsuchung eines Maximums statt eines Minimums oder umgekehrt, wodurch die aus der Variation entspringenden Gleichungen nicht berührt werden, solange die Integranden quadratisch in d/dt sind, was stets der Fall ist.

Die hier bemerkte Symmetrie bezüglich des Anfangs- und Endzustandes kann aber noch schärfer gefaßt werden. Es ist bekanntlich zur Festlegung der Form und Größe der Ellipsenbahn eines Planeten nicht erforderlich, den gesamten Anfangszustand (Ort *und* Geschwindigkeit am Anfang der Bahn) anzugeben, *oder* etwa den gesamten Endzustand (Ort *und* Geschwindigkeit am Ende der Bahn). Sondern die Bahn kann auch für alle Zwischenzeiten angegeben werden, wenn man Ort *oder* Geschwindigkeit zu zwei verschiedenen Zeiten, eben zur Anfangs- *und* zur Endzeit vorgibt. Allgemeiner gesprochen: Kennt man zu zwei verschiedenen Zeiten jeweils die Werte einer Hälfte der einen Prozeß charakterisierenden Zustandsgrößen, so kann der Verlauf des Prozesses in der Zwischenzeit eindeutig berechnet werden*.

§ 4. Wie Heisenberg als erster klargestellt hat, ist es die Tatsache des Atomismus, sowohl der Materie als auch der Elektrizität und des Lichtes, die der kausalen Erklärung Schwierigkeiten bereitet. Wir haben nämlich gesehen, daß man in der klassischen Physik dem Kausalgesetz nicht schon dadurch Genüge leistet, daß man die physikalischen Größen gewissen Differentialgleichungen unterwirft, sondern es war auch notwendig, den Zustand des betrachteten Systems in einem bestimmten Augenblick genau zu kennen. Um diese Kenntnis zu erlangen, muß man versuchen, durch eine Messung den Zustand zur verlangten Zeit zu bestimmen. Und eben dies ist es, was durch die Tatsache des Atomismus unmöglich gemacht wird. Heisenberg und nach ihm mehrere andere Forscher haben ausführlich erörtert, daß man prinzipiell keinen Meßapparat ausdenken kann, der es gestattet, den Ort *und* die Geschwindigkeit eines Atoms oder eines Elektrons gleichzeitig genau zu bestimmen. Denn ein solcher Meßapparat besteht selbst wieder aus Atomen oder Elektronen oder Lichtquanten, deren Rückwirkung auf das zu messende Objekt nicht außer Betracht gelassen werden darf. Wenn man also z. B. eine Ortsmessung eines Elektrons vornimmt, was man etwa mit Hilfe eines von Heisenberg erdachten γ-Strahlmikroskops beliebig genau bewerkstelligen kann, so bekommt das

* Auch die Hälfte der Anzahl der einen Prozeß charakterisierenden Zustandsgrößen ist immer eine ganze Zahl, da ihre Anzahl gerade ist. Das liegt an der Tatsache, daß die Gleichungen von der zweiten Ordnung in d/dt sind, oder Simultansysteme von einer geraden Anzahl von Differentialgleichungen.

Elektron einen Stoß, dessen Größe und Richtung unbestimmt ist, so daß eine gleichzeitige Bestimmung seiner Geschwindigkeit unmöglich ist. Ebenso ist es mit allen anderen denkbaren Meßapparaten, auf die ich hier nicht eingehen möchte*. Es ist prinzipiell so, daß die genaue Messung einer Zustandsgröße die gleichzeitige Messung einer bestimmten anderen, die gleichwohl zur Festlegung des Zustandes unerläßlich ist, unmöglich macht. Ob man diesen Tatbestand mit der „diskontinuierlichen" Methode Heisenbergs oder mit der „kontinuierlichen" Methode Schrödingers umschreibt, ändert nichts an seiner Existenz. Das ist kein Wunder, da Schrödinger die formal-mathematische Äquivalenz beider Methoden nachgewiesen hat.

Wenn wir von nun an trotzdem die kontinuierliche Methode benutzen wollen, so hat dies vor allem Gründe der anschaulichen Zweckmäßigkeit. In der Schrödingerschen (und Diracschen) Formulierung der Quantentheorie hat man es wieder zu tun mit einem System von Differentialgleichungen, das auch in der Form eines Wirkungsprinzips geschrieben werden kann. Da man aber den Anfangszustand derjenigen Größen, die diesen Differentialgleichungen unterworfen sind, nicht genau bestimmen und darum das Kausalgesetz nicht verifizieren kann, so haben verschiedene Forscher geglaubt, daß diesen Größen und diesen Gleichungen nur ein statistischer Charakter zukomme. Das soll bedeuten, daß diejenigen Größen, die den Zustand der Dinge beschreiben (das wären also die eigentlichen physikalischen Größen), prinzipiell nicht bestimmt seien, während diejenigen Größen, die den quantentheoretischen Differentialgleichungen unterworfen sind, nur Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß die genannten physikalischen Größen bestimmte Werte haben. Das kann man auch so ausdrücken, daß die Größen, die den Differentialgleichungen gehorchen, die relativen Häufigkeiten für die verschiedenen möglichen Werte der physikalischen Zustandsgrößen angeben, wenn man viele Messungen an vielen gleichartigen Systemen macht.

Um nun zu zeigen, daß es dennoch möglich ist, d[ie]jenigen Größen, die den quantentheoretischen Differentialgleichungen unterworfen sind, auch eine direkte physikalische Bedeutung zu geben, daß es also nicht erforderlich ist, ihnen einen statistischen Charakter im obigen Sinne beizulegen, erinnern wir uns daran, daß die Tatsache des Atomismus uns nur daran hindert, *alle* erforderlichen Zustandsgrößen *gleichzeitig* genau

* Siehe hierzu W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Leipzig 1930.

zu bestimmen; also, um ein Beispiel zu geben, alle drei Ortskoordinaten *und* alle drei Impulse eines einzelnen Elektrons; oder auch alle vier Potentiale des elektromagnetischen Feldes *und* alle vier zeitlichen Ableitungen dieser vier Potentiale. Die Tatsache des Atomismus hindert uns aber nicht, jeweils die Hälfte aller dieser Zustandsgrößen gleichzeitig genau zu bestimmen; also z. B. alle drei Ortskoordinaten allein; oder alle Potentiale allein; oder alle Impulse allein; oder alle zeitlichen Ableitungen der Potentiale allein.

Mit dem Endzustand ist es ebenso wie mit dem Anfangszustand. Um einen von beiden genau zu kennen, müßte man alle Zustandsgrößen gleichzeitig genau messen können, während nur die Hälfte aller Zustandsgrößen gleichzeitig genau meßbar ist*. Wie wir aber am Schluß des vorigen Paragraphen bemerkten, kann der Verlauf eines Prozesses in der Zwischenzeit eindeutig berechnet werden, wenn man zu zwei verschiedenen Zeiten jeweils die Werte einer Hälfte der den Prozeß charakterisierenden Zustandsgrößen kennt. Das ist in der Quantentheorie ebenso wie in der klassischen Physik**.

Nennt man die zeitlichen Anfangs- und Endwerte der Zustandsgrößen zusammenfassend „zeitliche Randwerte", so kann man sagen: *Gibt man die Hälfte der erforderlichen zeitlichen Randwerte als Anfangswerte, ebenso die Hälfte dieser Randwerte als Endwerte vor, so ist die Lösung des Problems völlig eindeutig bestimmt. Dies gilt für jedes klassische und quantentheoretische Problem, und insbesondere auch für den Elementarprozeß****.

---

* Bei diesem Tatbestande ist es in keiner Weise verwunderlich, daß man nicht mehr in der Lage ist, mit dem technischen Kausalbegriff zu arbeiten. Hat doch schon Spinoza (Ethica, Axiom IV) ausgesprochen: „Effectūs cognitio a cognitione causae dependet et eandem involvit." Wir stellen fest, daß der technische Kausalbegriff mit der Quantentheorie nicht vereinbar ist.

** Siehe auch A. Sommerfeld, Phys. ZS. **28**, 234, 1927.

*** In der Quantentheorie muß diese Behauptung, worauf mich Herr Prof. Schrödinger freundlichst hingewiesen hat, in folgender Weise eingeschränkt werden: Es ist nicht allgemein möglich, das üblicherweise in der Quantentheorie vorliegende Anfangswertproblem in ein Randwertproblem zu verwandeln. Der Vergleich mit der Saitengleichung $\partial^2 u/\partial x^2 = \partial^2 u/\partial t^2$ zeigt, daß man Randwertprobleme angeben kann, die keine Lösung haben, da eine Störung sich mit der Geschwindigkeit 1 ausbreitet, es also stets möglich ist, durch Vorgabe einer Störung an zwei weit voneinander entfernten Punkten und zu zwei sehr nahe beieinander liegenden Zeitpunkten das Problem unlösbar zu machen. Unsere obige Behauptung ist also sinngemäß so zu verstehen: Wenn man zu zwei verschiedenen Zeiten den Zustand des Objekts gemessen *hat* (was die *Möglichkeit* einer solchen Messung voraussetzt), so ist es möglich, eine eindeutige Lösung der quantentheoretischen Differentialgleichungen zu finden, die die beiden gemessenen Zustände des Objekts verbindet.

Das möge durch ein Beispiel erläutert werden*. Läßt man im leeren Raume ein Elektron, das durch eine ebene Elektronenwelle charakterisiert sei, und ein Lichtquant, das durch eine ebene Lichtwelle gegeben ist, aufeinander einwirken, d. h. läßt man die beiden genannten Wellen einander durchdringen, so kann sowohl ein Comptoneffekt entstehen, wie ihn Schrödinger** beschrieben hat, als auch eine Bestimmung des Elektronenortes nach der Art des Heisenbergschen γ-Strahlmikroskops vorgenommen werden. Den Mechanismus, mit dem eine solche Ortsmessung geschieht, habe ich kürzlich beschrieben***. Ob das eine oder das andere geschieht, darüber kann man auf Grund der Vorgabe von Anfangswerten für die beiden Wellen gar nichts aussagen. Das ändert sich aber vollständig, wenn man für die Hälfte der erforderlichen zeitlichen Randwerte Anfangswerte, für die andere Hälfte Endwerte vorgibt. Schreibt man nämlich (im Falle der nichtrelativistischen Schrödingerschen Theorie) als Anfangs- *und* als Endwert der elektrischen Dichte die Konstante vor, so hat ein Comptoneffekt stattgefunden; die einlaufende und die auslaufende Lichtwelle zusammen belehren den Beobachter, welcher spezielle Comptoneffekt stattgefunden hat. Schreibt man aber als Anfangswert der elektrischen Dichte die Konstante, als Endwert dagegen die Funktion $1/r^2$ vor, so hat eine Ortsbestimmung stattgefunden, und die auslaufende Lichtkugelwelle belehrt den Beobachter über die spezielle Lage dieses Elektronenorts, also darüber, wie dieser Prozeß der Ortsbestimmung im einzelnen verlaufen ist. In der Diracschen relativistischen Theorie, in der sonst die Betrachtung genau gleich verläuft, hat man noch Aussagen über den elektrischen Strom zu machen. Man erhält jedenfalls auf diese Weise eine eindeutige Beschreibung auch des Elementarvorgangs; und zwar erhält man stets eine und nur eine Beschreibung des Prozesses, da das Problem durch die doppelte Angabe von jeweils der Hälfte der erforderlichen zeitlichen Randwerte weder über- noch unterbestimmt worden ist.

Diese eindeutige Berechenbarkeit des Elementarprozesses ist es, die die Vereinbarkeit unserer Auslegung des Kantschen „erkenntnistheoretischen" Kausalsatzes mit der Quantentheorie beweist. Der hier vorliegende Sachverhalt ist geradezu ein Musterbeispiel für den erkenntnistheoretischen Kausalbegriff. Damit ist aber die erkenntnistheoretische Grundlage der Erfahrungswissenschaften unzweifelhaft gegeben.

---

* Ein Beispiel aus der klassischen Physik wird bei M. Planck, Das Weltbild der neuen Physik, Leipzig 1929, S. 44 und 48, diskutiert.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 257, 1927.

*** G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **55**, 44, 1929; **59**, 820, 1930.

Es ist klar, daß eine experimentelle Verifikation des Kausalsatzes nicht verlangt werden kann, da er die Grundlage aller Erfahrung ist und einer Bestätigung durch die Erfahrung nicht bedarf. Es ist darum auch nicht möglich, experimentell zu verifizieren, daß ein Elementarprozeß, den man aus der Vorgabe der Anfangs- und Endwerte eindeutig berechnet hat, auch „tatsächlich" so verlaufen ist, wie die Rechnung ergab. Zum Zwecke einer solchen Verifikation müßte man nämlich zwischen Anfangs- und Endzeit ein weiteres Experiment machen; dieses Experiment würde aber, wie schon früher erwähnt, den Ablauf des Prozesses in einer infolge der Tatsache des Atomismus unkontrollierbaren Weise stören. Dann aber ist es nicht mehr möglich, den vorher festgelegten Endzustand auch wirklich zu erreichen. Es ist nicht schwer, sich zu überlegen, daß man auch hier wiederum kein Experiment ausdenken kann, das den Ablauf des Prozesses nicht oder nur in kontrollierbarer Weise stört. Das ist in der Quantentheorie grundsätzlich anders als in der klassischen Theorie: Die klassische Physik glaubte, Experimente ausdenken zu können, deren Rückwirkung auf das zu messende Objekt so klein sei, daß sie vernachlässigt werden könnte. Die Tatsache des Atomismus, der die Quantentheorie gerecht wird, zeigt, daß solche Experimente undenkbar sind.

Damit wird gezeigt, daß das Axiom der Kausalität recht eigentlich ein erkenntnistheoretisches Axiom, nicht aber ein Naturgesetz im üblichen Sinne ist. Von einem Naturgesetz wird verlangt, daß es die Prüfung durch das Experiment zuläßt und mit dem Ergebnis dieser Prüfung in Einklang ist. Davon ist beim Kausalsatz nicht die Rede. *Die Geltung des Kausalitätsprinzips ist ein denknotwendiges Axiom; sie ist durch Tatsachen weder erweisbar, noch widerlegbar.* Aber weder ein experimenteller Gültigkeitsbeweis, noch ein Ungültigkeitsnachweis ist erforderlich, ja überhaupt sinnvoll.

In dieser Hinsicht verhält sich das Kausalitätsaxiom grundsätzlich anders, als Aussagen vom Typus eines Naturgesetzes. Heisenberg hat gegen Überlegungen, wie sie hier ausgeführt wurden, eingewendet, „daß die menschliche Sprache stets erlaubt, Sätze zu bilden, aus denen keine Konsequenzen gezogen werden können, die also eigentlich völlig inhaltsleer sind, obwohl sie eine Art anschaulicher Vorstellung vermitteln. Z. B. führt die Behauptung, daß es neben unserer Welt noch eine zweite gäbe, mit der jedoch *prinzipiell* keinerlei Verbindung möglich sei, zu gar keiner Folgerung; trotzdem entsteht in unserer Phantasie eine Art von Bild bei dieser Behauptung. Selbstverständlich kann ein solcher Satz weder be-

wiesen, noch widerlegt werden".* Eine Aussage über die Existenz einer Welt außer der unseren ist nun eine Aussage vom Typus eines Naturgesetzes; sie muß die Prüfung an der Erfahrung zulassen, sonst ist sie in der Tat völlig inhaltsleer. Das erkenntnistheoretische Kausalitätsaxiom ist dagegen die denknotwendige Grundlage aller Erfahrungswissenschaft überhaupt und darum experimentell gar nicht prüfbar; es muß dahingegen gefordert werden, daß eine physikalische Theorie mit dem Axiom vereinbar ist, sonst kann sie eben nicht richtig sein.

§ 5. Nachdem wir festgestellt haben, daß es möglich ist, denjenigen Größen, die den quantentheoretischen Differentialgleichungen unterworfen sind, eine Bedeutung auch für den Elementarprozeß zu geben, wodurch sie als eigentliche physikalische (nicht statistische) Größen erkannt sind, mögen nun noch einige Bemerkungen über die Quantenstatistik folgen.

Wenn das Kausalgesetz nicht experimentell prüfbar ist, so stellt es nach üblicher Auffassung keinen „Gegenstand" der Physik dar. Auch die Vorgabe eines zeitlichen Anfangswertes und eines zeitlichen Endwertes stellt nur eine theoretische Möglichkeit dar. Durch ein Experiment, das de facto ausgeführt wird, kann ja stets nur ein Anfangszustand *oder* ein Endzustand angegeben werden. Hat man also durch ein Experiment einen Anfangszustand soweit wie möglich festgestellt, so hat man noch nicht alle erforderlichen zeitlichen Randwerte zur Berechnung des erfolgenden Prozesses; auf Grund dieses Experiments können daher lediglich statistische Aussagen gemacht werden. Und zwar beziehen sich diese statistischen Aussagen auf alle möglichen Endzustände. Präziser ausgedrückt: *Die quantentheoretische Statistik ist eine Statistik über alle möglichen Endzustände.* Daß es möglich ist, mit Hilfe derselben Gleichungen sowohl den Elementarprozeß als auch eine statistische Gesamtheit solcher Elementarvorgänge zu beschreiben, beruht auf der Linearität dieser Gleichungen, also auf der Geltung des Superpositionsprinzips.

Mit der Statistik hängt auch die Einseitigkeit des Zeitablaufs zusammen, die unserem Gefühl so offenkundig erscheint, während sie in den physikalischen Gleichungen nicht in Erscheinung tritt. Ebenso wie in der klassischen Theorie nimmt auch in der Quantentheorie die Entropie in der erdrückenden Mehrzahl der Fälle zu; sie ist daher auch in der Quantentheorie geeignet, einen einseitigen Zeitablauf auszuzeichnen. Wie alle Wirkungen der einseitigen Entropiezunahme ist also auch die Einseitigkeit

* Zitiert nach einem Briefe von Herrn Prof. Heisenberg. Siehe auch W. Heisenberg, a. a. O. Fußnote *, S. 574; S. 11, Fußnote.

des Zeitablaufs ein statistischer Effekt; daß er unserem Gefühl so offenkundig erscheint, liegt daran, daß wir mit unseren Sinnen die Elementarprozesse nicht unmittelbar erfassen können, sondern nur makroskopische statistische Gesamtheiten. Die Situation ist hier ähnlich wie in der vierdimensionalen Welt der Relativitätstheorie; unser Gefühl nimmt stets die Spaltung in Raum und Zeit vor, da wir nur relativ kleine Geschwindigkeiten unmittelbar erfassen können.

Wenn, wie erwähnt, der Verlauf eines Elementarprozesses, den wir nach Vorgabe der erforderlichen Zahl von zeitlichen Randwerten berechnet haben, durch das Experiment nicht verifiziert werden kann, so liegt der Einwand nahe, er sei möglicherweise gar nicht so verlaufen. Der Einwand ist nicht stichhaltig; die Gleichungen nämlich, deren Anwendung den berechneten Verlauf des Prozesses geliefert hat, sind ihrerseits der experimentellen Prüfung unterworfen (dies natürlich nur im statistischen Sinne; da aber in der Quantentheorie dieselben Gleichungen die Statistik wie den Elementarprozeß beherrschen, so liegt hier der Fall besonders günstig). Dadurch, daß die verwendeten Gleichungen sich in allen prüfbaren Fällen bewährt haben, sind sie eindeutig ausgezeichnet vor allen anderen denkbaren Gleichungen, die einen anderen Verlauf liefern würden; es ist dies eben diejenige Auszeichnung, die in einer Erfahrungswissenschaft die einzig mögliche darstellt. Im übrigen wird durch diesen Einwand das Kausalitätsaxiom als solches gar nicht berührt, da es ja viel allgemeiner ist als die speziellen zugrunde gelegten Gleichungen.

Ein wesentlich neues Moment würde in die Diskussion des Kausalitätsprinzips jedoch hineingetragen werden, wenn es sich zeigte, daß die Gleichungen, die den Verlauf der Elementarprozesse beherrschen, diesen „überbestimmen", d. h. wenn man, was bisher niemals der Fall war, mehr Gleichungen hätte als Zustandsgrößen, die durch sie bestimmt wären. Eine solche Überbestimmung, die von Einstein* einmal zur Behebung der Quantenschwierigkeiten ins Auge gefaßt wurde, würde die Möglichkeit mit sich bringen, schon aus der Vorgabe eines Teiles der Anfangswerte der Zustandsgrößen auf einen Teil der Endwerte dieser Größen zu schließen, und umgekehrt. Einerseits würde es dann nicht mehr möglich sein, diese Gleichungen in der Form eines Wirkungsprinzips zu schreiben; andererseits könnte man sich dann Experimente ausdenken, die eine Prüfung des Kausalgesetzes ermöglichen, wodurch dann auch das technische Kausalgesetz wieder mit der Quantentheorie vereinbar würde. Es scheint aber,

* A. Einstein, Berl. Ber. 1923, S. 359.

als ob eine Überbestimmung mit der Quantentheorie und der Tatsache des Atomismus nicht verträglich sein würde. Es soll darum hier nicht weiter auf die Überbestimmung eingegangen werden, um so mehr, als sie bisher in der Physik auch nie aufgetreten ist. Auch eine Überbestimmung würde jedenfalls keine Änderung in der Feststellung mit sich bringen, daß durch die eindeutige Berechenbarkeit des Elementarprozesses die Vereinbarkeit des denknotwendigen erkenntnistheoretischen Kausalitätsaxioms mit der Physik gewährleistet ist.

Berlin, Institut für theoretische Physik d. Univ., den 21. Juli 1930.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt).

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. X.

Elektrischer Widerstand einiger Legierungen.

Von W. Meissner in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 9. August 1930.)

Auf Wunsch von Dr. H. I. Seemann wurden drei von der Gold- und Silberscheideanstalt hergestellte und von Dr. Seemann vorbehandelte Gold-Kupferlegierungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums auf ihren Widerstand hin untersucht. Entsprechende Messungen in höheren Temperaturen wurden von Dr. Seemann selbst ausgeführt und von ihm bereits teilweise veröffentlicht*.

Ferner erhielt ich von Dr. Kussmann eine Nickel-Manganlegierung, die ein anormales Verhalten in magnetischer und elektrischer Hinsicht gezeigt hatte** und für die daher die Kenntnis der Temperaturwiderstandskurve erwünscht war.

In beiden Fällen lagen Legierungen vor, die ihrer Zusammensetzung nach eine geordnete Atomverteilung ermöglichten. Es erschien interessant, zu untersuchen, ob in diesem Grenzfall in tiefsten Temperaturen etwas besonderes, etwa Supraleitfähigkeit, eintrat. Obwohl dies nicht der Fall war, sind die Ergebnisse der Messungen im folgenden kurz mitgeteilt, da Untersuchungen an Legierungen gleicher Art noch nicht vorliegen.

I. Gold-Kupferlegierungen. Es wurden drei Proben untersucht: Au-Cu 1, Au-Cu 2 und Au-Cu 3. Nach Analysen der Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M., deren Resultate Dr. Seemann mir mitteilte, enthielt Au-Cu 1 etwa 50,3 Atomprozente Au und als Verunreinigungen etwas Eisen und Silber, Au-Cu 2 etwa 25,2 Atomprozente Gold und als kleine Verunreinigung etwas Eisen, Au-Cu 3 etwa 25,24 Atom-% Gold.

Au-Cu 1 und Au-Cu 2 wurden nur ungetempert untersucht, nachdem sie von Dr. Seemann längere Zeit auf etwa 860° C erhitzt und sodann in Wasser abgeschreckt waren.

---

* W. H. I. Seemann, ZS. f. Phys. **62**, 824, 1930.

** L. Kaya u. A. Kussmann, Naturwissensch. **17**, 995, 1929. Ausführliche Mitteilung erscheint in der ZS. f. Phys.

Au-Cu 3 war vor den Messungen von Dr. Seemann in der in seiner Arbeit angegebenen Weise durch Erhitzen auf etwas über 400° und langsames Abkühlen getempert worden, um die Ausbildung der geordneten Atomverteilung nach Möglichkeit herbeizuführen.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen in tiefsten Temperaturen gibt Tabelle 1. In der Tabelle ist R der Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 der bei 0° C sowie T die absolute Temperatur.

Tabelle 1.

Helium-Dampfdruck mm Hg	T °abs.	$r = R/R_0$ für Au-Cu 1	Au-Cu 2	Au-Cu 3
—	273,16	1	1	1
755	4,19	0,7134	0,8244	—
747	4,18	—	—	0,354
1,5	1,30	—	—	0,355
0,4	1,11	0,7133	0,8241	—
R_0 bei	273,16°	$8{,}019 \cdot 10^{-4}$	$8{,}376 \cdot 10^{-4}$	$3{,}511 \cdot 10^{-4}\ \Omega$

Man sieht, daß bei dem getemperten Au-Cu 3 mit etwa 25 Atomprozenten Gold der Widerstandsabfall sehr viel stärker ist als bei dem ungetemperten Au-Cu 2 gleicher Zusammensetzung. Der Widerstandsabfall ist aber im Verhältnis zu dem bei reinen Metallen oder reinen Verbindungen (z. B. CuS) auch bei der getemperten Legierung noch klein, offenbar ein Zeichen dafür, daß die Ausbildung der geordneten Atomverteilung noch wenig vollkommen war.

Bei der Temperung der Au-Cu 1-Probe stieß Dr. Seemann auf Schwierigkeiten (vgl. seine Arbeit S. 825), weswegen diese Probe getempert nicht untersucht werden konnte.

II. Nickel-Manganlegierung. Nach Angabe von Dr. Kussmann enthielt die Legierung etwa 24 Atomprozente Mangan und ist 3 Tage bei etwa

Tabelle 2.

Helium-Dampfdruck mm Hg	T °abs.	$r = R/R_0$
	273,16	1
	77,80	0,7150
	20,41	0,6558
763	4,20	0,6463
1,75	1,30	0,6453
R_0 bei	273,16°	$3{,}025 \cdot 10^{-2}\ \Omega$

430° getempert und sodann langsam abgekühlt. Es wurde vermutet, daß im wesentlichen die geordnete Verteilung Ni_3Mn vorliegt.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen gibt Tabelle 2.

Der Widerstandsabfall der Ni_3Mn-Probe ist danach noch geringer als der der Cu_3Au-Probe.

Das Gebiet der intermetallischen Verbindungen bzw. der geordneten Atomverteilung bedarf hiernach hinsichtlich des elektrischen Widerstandes noch eingehenderer Durcharbeitung.

Bei den Messungen hat mir teilweise Dr. B. Voigt, teilweise Dr. H. Franz geholfen.

Zur Theorie der Molekularkräfte bei Dipolgasen.

Von H. Margenau*, z. Zt. in Berlin.

(Eingegangen am 9. August 1930.)

Im Anschluß an eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von F. London wird der Keesomsche Richteffekt vom Gesichtspunkt der Quantenmechanik aus untersucht. Er ergibt sich bei genügend hohen Temperaturen ($kT \gg h^2/8\pi^2 A$) genau die klassische Formel (1) für den zweiten Virialkoeffizienten. Die quantenmäßige Abweichung für tiefere Temperaturen ist näherungsweise berechnet. Die gleiche Korrespondenz mit der klassischen Formel besteht für den Debyeschen Induktionseffekt und für Quadrupolwirkungen.

Durch die Untersuchungen von Eisenschitz und London** und London*** hat die Frage der Molekularkräfte eine bedeutsame Förderung erfahren. Die letztgenannte Arbeit gestattet, mit guter Annäherung die van der Waalssche Konstante a für einatomige Gase und zweiatomige Moleküle ohne Dipolmoment zu berechnen. Gleichzeitig zeigt sie einen Weg zur störungstheoretischen Bestimmung der Wechselwirkungsenergie zwischen starren Dipolmolekülen, der klar erkennen läßt, in welcher Weise Moleküle in den verschiedenen Rotationszuständen aufeinander wirken. Indes ist die dort angegebene Methode zur Ermittlung der Zustandsgleichung nicht sehr geeignet, weil sie die Ausrechnung der Störungsenergien für die verschiedenen in Betracht kommenden Rotationszustände im einzelnen verlangt. Im übrigen ist nicht abzusehen, ob die bei der Aufstellung der Säkulargleichung (35)*** in Rechnung gezogene Anzahl von ungestörten Eigenfunktionen zur quantitativen Bestimmung der Störungsenergien ausreicht****. Für tiefe Temperaturen, bei denen sich fast alle Moleküle im untersten Rotationszustand befinden, dürfte jedoch die Londonsche oder eine ihr ähnliche Störungsmethode die einzige sein, die bei der Berechnung der Zustandsgleichung zum Ziele führt.

Erinnert man sich des Umstandes, daß bei der Störung von Dipolmolekülen durch ein statisches Feld das Gesamtverhalten des Gases (bei genügend hohen Temperaturen) durch klassische Formeln dargestellt werden kann, wie dies z. B. bei der quantenmechanischen Ableitung der Langevin-Debyeschen Formel zutage tritt, so drängt sich die Frage auf, ob bei der quasistatischen Störung, welche Dipolmoleküle aufeinander

---

* Sterling Fellow of Yale University.

** R. Eisenschitz und F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930.

*** F. London, ebenda **63**, 245, 1930.

**** Diesen Einwand verdanke ich Herrn London.

ausüben, nicht Ähnliches der Fall sei. Es soll hier gezeigt werden, daß diese Frage tatsächlich bejaht werden kann. Dazu bedient man sich zweckmäßig etwas allgemeinerer Methoden, welche die Ausrechnung der Störungsenergien im einzelnen ersparen.

Formulierung des Problems. Die übliche Formel zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten B (des Koeffizienten von $1/v$ in der Entwicklung von pv/kT nach Potenzen von $1/v$) für ein einheitliches Gas lautet:

$$B = 2\pi N^2 \int_0^\infty \left(e^{-\frac{V(R,\omega)}{kT}} - 1\right) R^2 dR. \tag{1}$$

Dabei ist R der Abstand der Mittelpunkte zweier Moleküle voneinander, V die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle als Funktion ihrer Orientierungen ($\Theta_1 \varphi_1$ und $\Theta_2 \varphi_2$) und ihres Abstandes. Der Strich bedeutet hier und im folgenden Mittelung über alle Orientierungen, ist also gleichbedeutend mit einer Integration über Θ_1, Θ_2, φ_1, φ_2 und Division durch $16\pi^2$. Unter der Annahme starrer Moleküle vom Durchmesser d wird V für den Bereich $0 < R < d$ positiv unendlich, und die Integration über R von 0 bis d liefert das (mit N multiplizierte) van der Waalssche b, während der restliche Bestandteil des Integrals dem van der Waalsschen a entspricht, welches im allgemeinen eine komplizierte Temperaturfunktion ist.

Im Sinne der Quantenmechanik ist das Gas als ein Gemisch von Systemen anzusehen, die sich in verschiedenen Quantenzuständen befinden. An Stelle von (1) tritt dann eine Formel*, die für ein Gemisch von Molekülen gültig ist und die man folgendermaßen schreiben kann:

$$B = 2\pi \sum_{\mu\nu} N_\mu N_\nu \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varepsilon_{\mu\nu}}{kT}} - 1\right) R^2 dR. \tag{2}$$

N_μ ist die Anzahl von Molekülen im μ-ten Quantenzustand und $\varepsilon_{\mu\nu}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül im μ-ten und einem anderen im ν-ten Zustande. Die $\varepsilon_{\mu\nu}$ könnte man nach der Londonschen Methode störungstheoretisch bestimmen, indem man die Moleküle als starre, rotierende Dipole auffaßt, um dann nach (2) B auszurechnen.

Wir bemerken, daß $N_\mu = pe^{-\frac{E_\mu^0}{kT}}$, wenn wir E_μ^0 als die Gesamtenergie des μ-ten Zustandes definieren. Die Größe p ist dann gegeben

* Siehe z. B. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, S. 172.

durch $\frac{N}{\sum_{\mu} e^{-\frac{E_\mu^0}{kT}}}$. Bei der Summation ist zu beachten, daß μ nicht verschiedene Energieniveaus, sondern verschiedene Zustände (Eigenfunktionen) durchläuft, so daß z. B. in dem uns zunächst interessierenden Falle, daß die Moleküle starre Rotatoren sind,

$$p = \frac{N}{\sum_{l} (2l+1)\, e^{-\frac{E_l^0}{kT}}}. \tag{3}$$

N bedeutet die Gesamtzahl von Molekülen. Damit geht der Ausdruck (2) über in

$$B = 2\pi p^2 \sum_{\mu\nu} \int \left(e^{-\frac{E_\mu^0 + E_\nu^0 + \varepsilon_{\mu\nu}}{kT}} - e^{-\frac{E_\mu^0 + E_\nu^0}{kT}} \right) R^2\, dR.$$

Fassen wir jetzt je zwei Moleküle zu einem quantenmechanischen System zusammen, so steht in den Exponenten des Integranden der korrekte Eigenwert bzw. der Eigenwert nullter Näherung (zwei Moleküle in unendlicher Entfernung voneinander) eines solchen Systems, und wir haben über alle seine Zustände zu summieren. Es folgt dann, wenn α die Eigenfunktionen dieses aus zwei Molekülen bestehenden Systems kennzeichnet und E_α, E_α^0 die zugehörigen gestörten und ungestörten Eigenwerte bedeuten, daß

$$B = 2\pi p^2 \int \left\{ \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(-1)^\lambda}{\lambda!} \frac{1}{(kT)^\lambda} \sum_{\alpha} (E_\alpha^\lambda - E_\alpha^{0\lambda}) \right\} R^2\, dR. \tag{4}$$

Die Reihenfolge der Summationen durfte dabei umgekehrt werden.

Beweis der Äquivalenz der Formeln (4) und (I) für hohe Temperaturen. Bei der Auswertung der Summe über α verfahren wir ähnlich wie Niessen* bei der Ableitung der Langevinschen Formel. Abweichend von Niessen spezialisieren wir die Moleküle als einfache rotierende Dipole und rechnen mit einem komplizierteren Störungspotential. Es soll zunächst $\sum_{\alpha} E_\alpha^\lambda$ berechnet werden. Sei H der zu unserem System (zwei Dipole in endlicher Entfernung voneinander) gehörige Hamiltonsche Operator. Läßt man ihn beiderseits auf die Schrödingersche Gleichung:

$$H(u_i) = E_i u_i$$

* K. F. Niessen, Phys. Rev. **34**, 253, 1929.

einwirken, so entsteht wegen der Vertauschbarkeit von H mit E_i rechts E_i^2. Nach $(\lambda - 1)$-facher Ausübung dieses Prozesses erhält man

$$H^\lambda (u_i) = E_i^\lambda u_i. \tag{5}$$

Ziehen wir nun irgendein vollständiges Orthogonalsystem v zur Konstruktion der H-Matrizen heran, so können wir schreiben:

$$u_i = \sum_\alpha a_{i\alpha} v_\alpha,$$

und die a sind unitär, falls die u und v auf 1 normiert sind, was wir voraussetzen. Durch Einsetzen des letzten Ausdrucks in (5), Multiplikation beider Seiten mit $\bar{a}_{j\beta}\bar{v}_\beta$, Summation über β und Integration über den Raum gewinnt man:

$$\sum_{\alpha\beta} \bar{a}_{i\beta} (H^\lambda)_{\alpha\beta} a_{i\alpha} = E_i^\lambda.$$

Daraus folgt schließlich:

$$\sum_i E_i^\lambda = \sum_{\alpha\beta} (H^\lambda)_{\alpha\beta} \sum_i \bar{a}_{i\beta} a_{i\alpha} = \sum_{\alpha\beta} (H^\lambda)_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} = \sum_\alpha (H^\lambda)_{\alpha\alpha}. \tag{6}$$

Die Matrix H läßt sich nun zerlegen in $H_0 + V$, wobei wir der Natur des Problems gemäß H_0 ansetzen als $H_0^1 + H_0^2$ mit

$$H_0^1 = \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \Theta_1^2} + \operatorname{cotg}\Theta_1 \frac{\partial}{\partial \Theta_1} + \operatorname{cosec}^2\Theta_1 \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2}\right).$$

V hat für den einfachsten Fall, den wir hier betrachten, die Form der Wechselwirkung zweier starrer Dipole:

$$V = \frac{\mu^2}{R^3}[-2\cos\Theta_1 \cos\Theta_2 + \sin\Theta_1 \sin\Theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]. \tag{7}$$

μ ist das Dipolmoment eines Moleküls. Wir wählen für die v die zu H_0 gehörigen Eigenfunktionen:

$$P_l^m(\cos\Theta_1)\, e^{im\varphi_1} \cdot P_k^n(\cos\Theta_2)\, e^{in\varphi_2}.$$

Dann wird H_0 zur Diagonalmatrix mit Elementen $E_\alpha^0 \delta_{\alpha\beta}$. Die Indizes α, β charakterisieren je vier Quantenzahlen (l, m, k, n), doch ist zu beachten, daß E^0_{lmkn} von m und n unabhängig ist; denn es gilt ja einfach:

$$E^0_{lk} = \frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 A} + \frac{k(k+1)h^2}{8\pi^2 A} \equiv E_l + E_k.$$

A = Trägheitsmoment des Moleküls. Bei dieser Schreibweise werden wir in der Folge den oberen Index Null von E^0_{lk} fortlassen.

Die Auswertung von (4) ist nicht ganz ohne Approximation möglich. Es ist jedoch zu bemerken, daß wegen der Konvergenz von B die Glieder

mit kleinem λ die wichtigsten sind, wie dies ja auch in der Tatsache seinen Ausdruck findet, daß man die Entwicklung von B mit Potenzen der reziproken Temperatur gewöhnlich nach einigen Gliedern abbricht. Es wird sich nun zeigen, daß die Terme von (4) mit $\lambda = 0, 1, 2, 3$ sich exakt in die entsprechenden Entwicklungsglieder von (1) überführen lassen, während bei $\lambda = 4$ erstmalig ein Zusatzglied auftritt, das bei tieferen Temperaturen eine Abweichung vom klassischen Verhalten bedingt. Wir geben kurz die Ausrechnung der Spur von H^3 an:

$$(H^3)_{\alpha\alpha} = [(H_0 + V)^3]_{\alpha\alpha} = \sum_{\beta\gamma}(E^0_\alpha \delta_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta})(E^0_\beta \delta_{\beta\gamma} + V_{\beta\gamma})(E^0_\gamma \delta_{\gamma\alpha} + V_{\gamma\alpha})$$
$$= E^{0^3}_\alpha + 3E^{0^2}_\alpha V_{\alpha\alpha} + 2\sum_\beta E^0_\alpha V_{\alpha\beta}V_{\beta\alpha} + \sum_\beta E^0_\beta V_{\alpha\beta}V_{\beta\alpha} + (V^3)_{\alpha\alpha}.$$

Das dritte Glied des letzten Ausdrucks läßt sich schreiben: $2E^0_\alpha (V^2)_{\alpha\alpha}$, das vierte jedoch nicht. Bei der jetzt folgenden Summation über α erkennt man aber die Gleichartigkeit der beiden Glieder, und man erhält:

$$\sum_\alpha (H^3)_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha [E^{0^3}_\alpha + 3E^{0^2}_\alpha V_{\alpha\alpha} + 3E^0_\alpha (V^2)_{\alpha\alpha} + (V^3)_{\alpha\alpha}].$$

Für die vierte Potenz von H ergibt sich auf ähnliche Weise unter Berücksichtigung der Vertauschbarkeit von Summationsindizes

$$\sum_\alpha (H^4)_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha E^{0^4}_\alpha + 4\sum_\alpha E^{0^3}_\alpha V_{\alpha\alpha}$$
$$+ [4\sum_\alpha E^{0^2}_\alpha (V^2)_{\alpha\alpha} + 2\sum_{\alpha\beta} E^0_\alpha E^0_\beta V_{\alpha\beta}V_{\beta\alpha}]$$
$$+ 4\sum_\alpha E^0_\alpha (V^3)_{\alpha\alpha} + \sum_\alpha (V^4)_{\alpha\alpha}.$$

Eine Zusammenfassung des dritten und vierten Gliedes ist hier nicht möglich. Wünschen wir den Ausdruck wie vorher in symmetrischer Weise zu schreiben, so müssen wir ein Zusatzglied hinzufügen:

$$\sum_\alpha (H^4)_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha [E^{0^4}_\alpha + 4E^{0^3}_\alpha V_{\alpha\alpha} + 6E^{0^2}_\alpha (V^2)_{\alpha\alpha} + 4E^0_\alpha (V^3)_{\alpha\alpha} + (V^4)_{\alpha\alpha}] + Z_1 \quad (8)$$

mit

$$Z_1 = -2\sum_{\alpha\beta} E^0_\alpha (E^0_\alpha - E^0_\beta) V_{\alpha\beta}V_{\beta\alpha}. \quad (9)$$

Ähnlich lassen sich alle höheren Potenzen behandeln. Vernachlässigt man alle Zusatzglieder, wie dies bei Niessen* geschieht, so besteht der begangene Fehler in der Gleichbesetzung aller derjenigen Rotationsniveaus mit einem Ausgangsniveau E^0_α, die von diesem ausgehend und zu ihm zurückkehrend durch nichtverschwindende Matrixelemente $V_{\beta\gamma}$ erreicht

* l. c.

werden können. Offenbar ist dieser Fehler bei hohen Temperaturen gering. Wir werden daher zunächst alle Z vernachlässigen und später den Einfluß von Z_1 auf unser Resultat berücksichtigen.

Um die Spur von H^4 auszurechnen, zerlegen wir $\sum_a$ in $\sum_{lk}\sum_{mn}$ und führen zunächst die Summation über m und n aus. Da E_a^0 nicht von m und n abhängt, jeder Rotationseigenwert des einzelnen Moleküls aber $(2l+1)$- bzw. $(2k+1)$-fach entartet ist, erhält man

$$\sum_{mn} E_a^{(4} = (2l+1)(2k+1) E_{lk}^4. \tag{10}$$

Dies gilt allgemein für irgendeine Potenz λ anstatt 4. Für die Störungsfunktion V setzen wir etwas allgemeiner als vorher

$$V = \sum_i g_i(\Theta_1 \varphi_1) \cdot h_i(\Theta_2 \varphi_2), \tag{11}$$

worin die g und h Funktionen der Orientierung nur je eines der Dipolmoleküle sind. Das Auftreten des Parameters R ist dabei nicht explizite hingeschrieben. Abkürzend setzen wir ferner

$$P_l^m(\cos\Theta_1) e^{im\varphi_1} = f_{lm}(1).$$

Normierungsfaktoren unterdrücken wir, setzen aber Normierung auf Eins voraus.

Es soll nun allgemein bewiesen werden, daß

$$\sum_{mn} (V^\lambda)_{lkmn,\, lkmn} = (2l+1)(2k+1)\overline{V^\lambda}$$

mit der früher angegebenen Bedeutung des Striches. Der Beweis dieses Satzes für irgendeine Potenz λ enthält nichts wesentlich von dem für $\lambda = 2$ Verschiedenes und macht nur Gebrauch von einer Iterierung der hier anzugebenden Relationen. Wir wollen ihn daher nur an dem einfachen Beispiel $\lambda = 2$ erläutern. Es ist

$$(V^2)_{lkmn,\, lkmn} = \sum_{l'k'm'n'} V_{lkmn,\, l'k'm'n'} V_{l'k'm'n',\, lkmn}$$

und

$$V_{lkmn,\, l'k'm'n'} = \sum_i \iint \tilde{f}_{l'm'}(1)\, \tilde{f}_{k'n'}(2)\, g_i(1)\, h_i(2)\, f_{lm}(1)\, f_{kn}(2)\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

wobei $d\tau_r$ $\sin\Theta_r d\Theta_r d\varphi_r$ bedeuten soll. $\sim$ deutet Übergang zum konjugiert Komplexen an. Den letzten Ausdruck kann man in den Funktionen der Argumente (1) und (2) getrennt schreiben und erhält damit:

$$V_{lkmn,\, l'k'm'n'} = \sum_i \int \tilde{f}_{l'm'}(1)\, g_i(1)\, f_{lm}(1)\, d\tau_1 \int \tilde{f}_{k'n'}(2)\, h_i(2)\, f_{kn}(2)\, d\tau_2.$$

Einsetzen in V^2 liefert

$$(V^2)_{lkmn,\,lkmn} = \sum_{l'k'm'n'ij} \int \tilde{f}_{l'm'}(1)\, g_i(1)\, f_{lm}(1)\, d\tau_1 \int \tilde{f}_{k'n'}(2)\, h_i(2)\, f_{kn}(2)\, d\tau_2$$
$$\cdot \int \tilde{f}_{lm}(3)\, g_j(3)\, f_{l'm'}(3)\, d\tau_3 \int \tilde{f}_{kn}(4)\, h_j(4)\, f_{k'n'}(4)\, d\tau_4.$$

Da die f_{lm} ein vollständiges System bilden, können wir das Produkt $g f_{lm}$ nach den f entwickeln. Geschieht dies in üblicher Weise, so bekommen wir:

$$g(r)\, f_{lm}(r) = \sum_{l'm'} \int \tilde{f}_{l'm'}(s)\, g(s)\, f_{lm}(s)\, d\tau_s\, f_{l'm'}(r).$$

(r) und (s) sind dabei verschiedene Argumente $\Theta_r \varphi_r$ und $\Theta_s \varphi_s$. Diese Beziehung wenden wir zweimal auf den Ausdruck für V^2 an, indem wir etwa zuerst das gesamte erste Integral und den $f_{l'm'}$-Faktor des dritten, dann das gesamte zweite und den $f_{k'n'}$-Faktor des vierten zusammenfassen. Es ergibt sich dann:

$$(V^2)_{lkmn,\,lkmn} = \sum_{ij} \tilde{f}_{lm}(3)\, g_i(3)\, g_j(3)\, f_{lm}(3)\, d\tau_3 \int \tilde{f}_{kn}(4)\, h_i(4)\, h_j(4)\, f_{kn}(4)\, d\tau_4$$
$$= \sum_{ij} \int g_i g_j (P_l^m)^2\, d\tau \cdot \int h_i h_j (P_k^n)^2\, d\tau.$$

Jetzt summieren wir über m und n und erhalten mit Hilfe einer Spezialform des Additionstheorems der Kugelfunktionen, die in unserer Normierung lautet:

$$\sum_m (P_l^m)^2 = \frac{2l+1}{4\pi},$$

das folgende Resultat:

$$\sum_{mn} (V^2)_{lkmn,\,lkmn} = \frac{(2l+1)(2k+1)}{16\pi^2} \sum_{ij} \int g_i g_j\, d\tau \cdot \int h_i h_j\, d\tau.$$

Die Doppelsumme rechts ist nichts anderes als $\iint V^2\, d\tau_1 d\tau_2$, der Nenner $\iint d\tau_1 d\tau_2$, so daß damit unser Satz für $\lambda = 2$ bewiesen ist. Man überzeugt sich leicht, daß er auch allgemein gilt. Aus dieser Überlegung geht unter Zuhilfenahme von (10) hervor, daß wir (8) verallgemeinernd in der folgenden einfachen Form darstellen können:

$$\sum_a (H^\lambda)_{aa} = \sum_{lk} (2l+1)(2k+1)\, \overline{(E_{lk}+V)^\lambda}.$$

Zum Zwecke der Summation über die Rotationsquantenzahlen bedienen wir uns eines vereinfachenden Symbols. Sei X_{lk} eine Größe, die für ver-

schiedene l und k verschiedene Werte besitzt. Dann setzen wir definitionsweise fest, daß

$$\frac{\sum_{lk}(2l+1)(2k+1)\,e^{-\frac{E_{lk}}{kT}}X_{lk}}{\sum_{lk}(2l+1)(2k+1)\,e^{-\frac{E_{lk}}{kT}}} = \overline{X}_{lk}^{\,l,k}. \tag{12}$$

Wenn X_{lk} nicht eine Temperaturfunktion ist, hat diese Definition den Sinn der physikalischen Mittelung über alle Rotationsenergien. Bei unserer Anwendung ist diese Interpretation zunächst nicht statthaft; die Definition hat dabei nur formale Bedeutung. Wir sahen bereits, daß $E_{lk} = E_l + E_k$, unter E_l und E_k die Rotationsenergien des einzelnen Moleküls verstanden. Dann ist gemäß (3) der Nenner der linken Seite von (11) gleich N^2/p^2. Macht man nun

$$X_{lk} = \overline{(E_{lk}+V)^\lambda e^{\frac{E_{lk}}{kT}}},$$

so ergibt sich

$$\sum_a (H^\lambda)_{aa} = \frac{N^2}{p^2}\overline{(E_{lk}+V)^\lambda e^{\frac{E_{lk}}{kT}}}^{\,l,k}.$$

Es hat den Anschein, als ob wir hier mit divergenten Reihen operierten. Dieser Einwand läßt sich jedoch durch die Bemerkung entkräften, daß wir die Anzahl der Rotationszustände eines Moleküls gar nicht als unbegrenzt anzusehen brauchen. Unsere Beweisführung verliert dadurch nicht ihre Gültigkeit, und $\sum_{lk}(2l+1)(2k+1)$ wird zwar eine große Zahl, aber nicht unendlich. Indem wir die Striche über Größen ausdehnen, die weder von der räumlichen Orientierung noch von l, k abhängen, erhalten wir unter Berücksichtigung von (6):

$$\sum_a e^{-\frac{E_a}{kT}} = \frac{N^2}{p^2}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{(-1)^\lambda}{\lambda!}\frac{1}{(kT)^\lambda}\overline{e^{\frac{E_{lk}}{kT}}(E_{lk}+V)^\lambda}^{\,l,k}$$

$$= \frac{N^2}{p^2}\overline{e^{\frac{E_{lk}}{kT}}\left(e^{-\frac{E_{lk}+V}{kT}}\right)}^{\,lk} = \frac{N^2}{p^2}\overline{e^{-\frac{V}{kT}}}.$$

Der Strich, der die Mittelung über k, l andeutete, durfte fortgelassen werden, weil keine der resultierenden Größen mehr von l und k abhängt. Das gleiche Argument führt zu dem Schluß, daß

$$\sum_a e^{-\frac{E_a^0}{kT}} = \frac{N^2}{p^2}.$$

Einsetzen dieser Werte in (4) liefert die alte Formel (1). Es ist damit erwiesen, daß die quantenmechanische Rechnung, angewandt auf starre Dipolmoleküle, denselben Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten wie die klassische statistische Mechanik ergibt, solange man sich auf genügend hohe Temperaturen beschränkt (Vernachlässigung der Zusatzglieder Z). Für die numerische Ausrechnung der Zustandsgleichung für Dipolgase liegt darin wegen der Einfachheit der klassischen Formel ersichtlich ein großer Vorteil. Bemerkenswert ist ferner der Umstand, daß der Gesamtbeitrag aller Rotationszustände zum Werte von B bei hohen Temperaturen keine andere als die durch die Boltzmannfaktoren in der Zustandssumme bedingte Temperaturabhängigkeit liefert. Die Verhältnisse liegen diesbezüglich bei den hier betrachteten Kräften ganz ähnlich wie bei dem von London betrachteten Dispersionseffekt. Diese Einfachheit ist zunächst etwas überraschend; sie ließ sich auf Grund der detaillierten Londonschen* Störungsrechnung nicht erkennen.

Berücksichtigung des Zusatzgliedes Z_1 [Abänderung der Formel (1) bei tieferen Temperaturen]. Um eine Abschätzung der bei tieferen Temperaturen auftretenden, auf dem Erscheinen der Zusatzglieder Z in dem Ausdruck $\sum_a (H^{\lambda})_{aa}$ beruhenden, quantenmäßigen Abweichung von (1) zu erlangen, berechnen wir den Einfluß von Z_1. Bei unseren Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß die Entwicklung von B nach Potenzen von $1/kT$ nach wenigen Gliedern abgebrochen werden darf; dadurch ist der Gültigkeit unserer Schätzung für tiefe Temperaturen eine (von den Eigenschaften der in Frage kommenden Substanz abhängige) untere Grenze gesetzt. Wir werden uns hier auf die vier ersten Glieder der genannten Entwicklung beschränken und uns konsequenterweise nicht um die höheren Zusatzglieder kümmern.

Der Ausdruck (9) für Z_1 läßt sich umformen in

$$Z_1 = -\sum_{\alpha\beta} (E_\alpha^0 - E_\beta^0)^2 V_{\alpha\beta} V_{\beta\alpha}, \tag{13}$$

indem man (9) mit vertauschten Summationsindizes zu sich selbst addiert. Der Vorzug dieser Schreibweise ist der, daß jetzt hinter dem Summenzeichen nur positive Größen stehen. Für die $V_{\alpha\beta}$ gelten Auswahlregeln. Benutzt man für V die Form (7), so erkennt man durch Ausrechnung der Matrixelemente, die sich ja bequem aus den Übergangswahrscheinlichkeiten des Rotators zusammensetzen lassen, daß $= V_{lkmn,\, l'k'm'n'}$ nur dann von

* Siehe insbesondere § 9 der zitierten Arbeit.

Null verschieden ist, wenn gleichzeitig $|l'-l|=1$ und $|k'-k|=1$. Daher kommen bei der Summation über β für $(E_\alpha - E_\beta)^2$ nur vier verschiedene Werte in Betracht, nämlich:

$$4\,(l^2+k^2+2\,lk+4\,l+4\,k+4)\,b^2,$$
$$4\,(l^2+k^2-2\,lk-2\,l+2\,k+1)\,b^2,$$
$$4\,(l^2+k^2-2\,lk+2\,l-2\,k+1)\,b^2,$$
$$4\,(l^2+k^2+2\,lk)\,b^2,$$

wobei $b = h^2/8\,\pi^2 A$. Der Fehler, der durch Einführung des Mittelwertes dieser vier Größen anstatt $(E_\alpha^0 - E_\beta^0)^2$ in (13) entsteht, ist im allgemeinen gering. Dieser Mittelwert läßt sich aber ausdrücken durch $4\,bE_\alpha^0 + 6\,b^2$, da ja $E_\alpha^0 = (l^2+k^2+l+k)\,b$. Einen zu hohen Wert für $|Z_1|$, der eine obere Schranke für den Fehler unserer Abschätzung darstellt, erhalten wir sicher, wenn wir den größten der vier angegebenen Werte in (13) einsetzen. Dieser (der erste) ist kleiner als $12\,bE_\alpha^0 + 16\,b^2$. Wir wollen daher (13) schreiben:

$$Z_1 = -nb\sum_\alpha E_\alpha^0 (V^2)_{\alpha\alpha} - mb^2 \sum_\alpha (V^2)_{\alpha\alpha} \tag{14}$$

und erinnern uns, daß $n \cong 4$ und $m \cong 6$, aber $n < 12$ und $m < 16$ ist. Nach den Überlegungen des vorigen Paragraphen folgt dann aus (14):

$$Z_1 = -nb\sum_{lk}(2l+1)(2k+1)E_{lk}\overline{V^2} - mb^2\sum_{lk}(2l+1)(2k+1)\overline{V^2}$$
$$= \frac{N^2}{p^2}\overline{V^2}\left(nb\,E_{lk}\,\overline{e^{\frac{E_{lk}}{kT}}}^{l,k} + mb^2\,\overline{e^{\frac{E_{lk}}{kT}}}^{l,k}\right).$$

Der von Z_1 herrührende Korrektionsterm zum Gliede der vierten Potenz von $1/kT$ in der Entwicklung von $\sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}$ lautet also:

$$-\frac{N^2}{p^2}\frac{\overline{V^2}}{4!}\frac{1}{(kT)^4}\left(nb\,\overline{E_{lk}}^{l,k} + mb^2\right). \tag{15}$$

Dabei haben wir von dem Faktor $e^{\frac{E_{lk}}{kT}}$ unter dem l,k-Mittelungsstrich nur den Bestandteil 1 berücksichtigt, weil alle höheren Glieder nur Beiträge zu höheren Potenzen von $1/kT$ liefern. Der entsprechende Korrektionsterm in $\sum_\alpha e^{\frac{E_\alpha^0}{kT}}$ ist Null.

Bei den uns interessierenden Temperaturen kann $\overline{E_{l,k}}^{l,k}$ mit genügender Annäherung noch durch $2\,kT$ ersetzt werden, so daß (15) übergeht in

$$-\frac{N^2}{p^2}\frac{\overline{V^2}}{2}\frac{1}{(kT)^2}\left[\frac{n}{6}\frac{b}{kT} + \frac{m}{12}\frac{b^2}{(kT)^2}\right]. \tag{16}$$

Man sieht aber, daß der Koeffizient links von der Klammer [gemäß (4) mit $2\pi p^2$ multipliziert und über $R^2 dR$ integriert] gerade das Glied ist, das in der Entwicklung von (1) an zweiter Stelle auftritt. Das T^{-2} proportionale Glied in der Potenzreihe des zweiten Virialkoeffizienten* erscheint also mit dem Faktor $[1 - f(T)]$ behaftet, wobei in erster Näherung

$$f(T) \simeq \frac{h^2}{8\pi^2 A k T}.$$

Es ist vielleicht von Interesse, zu bemerken, daß man mit Hilfe der hier angewandten Methode sehr leicht die Abweichungen von der Langevin-Debye-Formel für die Polarisation eines Dipolgases ausrechnen kann. Bekanntlich ist das mittlere Moment der Moleküle

$$M = kT \frac{\partial S}{\partial F},$$

wobei $S = \log \sum_a e^{-\frac{E_a}{kT}}$ und F die elektrische Feldstärke bedeutet. Hier ist E_a einfach die aus der ungestörten Rotationsenergie des einzelnen Moleküls und der durch das Feld bewirkten Störung bestehende Gesamtenergie; der Störungsoperator ist

$$V = -F\mu \cos \Theta,$$

stellt sich also dar als eine sehr einfache Spezialform von (11). Dann ist, wenn man von den Zusatzgliedern absieht,

$$\sum_a e^{-\frac{E_a}{kT}} = \frac{N}{p} \overline{e^{-\frac{V}{kT}}}.$$

Entwickeln wir bis zur vierten Potenz in $1/kT$, so erscheint, ähnlich wie vorher, der Korrektionsterm

$$-\frac{1}{4!} \frac{1}{(kT)^4} \frac{N}{p} \sum_{\alpha\beta} (E_\alpha^0 - E_\beta^0)^2 V_{\alpha\beta} V_{\beta\alpha}.$$

Jetzt gibt es bei festem α nur zwei Werte von $(E_\alpha^0 - E_\beta^0)^2$, für die die Matrixelemente $V_{\alpha\beta}$ nicht verschwinden ($\Delta l = \pm 1$), und ihr Durchschnittswert ist $4(l^2 + l)b^2 = 4E_\alpha^0 b$. Damit wird unser Korrektionsglied

$$-\frac{Nb}{3!\, p (kT)^4} \sum_a E_\alpha^0 (V^2)_{\alpha\alpha},$$

was auf Grund der früheren Überlegungen und bei der Annahme $\overline{E_l}^l \simeq kT$ in

$$-\frac{N}{p} \frac{\overline{V^2}}{2(kT)^2} \cdot \frac{h^2}{24\pi^2 A k T}$$

übergeht. Es tritt also zum zweiten Gliede in der Entwicklung von $\frac{N}{p} \overline{e^{-\frac{V}{kT}}}$ der Faktor $\left(1 - \frac{h^2}{24\pi^2 A k T}\right)$, was zu

$$M \simeq \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} F \left(1 - \frac{h^2}{24\pi^2 A k T}\right)$$

* Vgl. etwa W. H. Keesom, Phys. ZS. **22**, 129, 1921.

führt. Dies stimmt genau überein mit dem Werte der Abweichung, der von R. de L. Kronig*, J. H. Van Vleck** und C. Manneback*** nach ganz verschiedenen Methoden gefunden wurde.

Quadrupolwirkung. In der klassischen Theorie war es notwendig, molekulare Quadrupole für einen beträchtlichen Teil der van der Waalsschen Kräfte verantwortlich zu machen. Diese Notwendigkeit liegt nicht mehr in gleichem Maße vor, da der Dispersionseffekt auf sehr befriedigende Weise die Rolle jener Quadrupolwirkung größtenteils übernommen hat. Die Existenz einer solchen Wirkung ist jedoch nicht von der Hand zu weisen; auf Grund numerischer Überschlagsrechnungen hat sich auch gezeigt, daß die in Londons Klassifikation genannten Bestandteile der intermolekularen Wechselwirkung bei einigen Substanzen nicht ausreichen, um die van der Waalsschen Kräfte restlos zu erklären. Es ergibt sich daher die Frage, ob sich auf Grund unserer Überlegungen etwas über die Quadrupolwirkung von Molekülen aussagen läßt. Eingehende Rechnungen möchten wir darüber nicht angeben, weil sich ihr Resultat mangels der Meßbarkeit der Quadrupolmomente gegenwärtig doch nicht empirisch prüfen ließe. Betrachten wir wiederum die Moleküle als starre Rotatoren, denen wir ein Quadrupolmoment τ beilegen, so heißt die den Eigenwert nullter Näherung E_{lk} bzw. die Eigenfunktion $f^{(1)}_{lm} f^{(2)}_{kn}$ störende Potentialfunktion

$$V = \frac{3}{4}\frac{\tau^2}{R^5}\{1 - 5\cos^2\Theta_1 - 5\cos^2\Theta_2 - 15\cos^2\Theta_1\cos^2\Theta_2 + 2(4\cos\Theta_1\cos\Theta_2 + \sin\Theta_1\sin\Theta_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2))^2\}.$$

Auch sie läßt sich ohne weiteres durch den Ausdruck (11) darstellen, und wir erkennen, daß bei hohen Temperaturen die Formel (1) auch hier zu Recht besteht. Unsere Abschätzung des Korrektionsgliedes gilt indessen nicht, da ja andere Matrixelemente $V_{\alpha\beta}$ vorliegen. Ihre Auswahlregeln stellen sich dar durch Kombination je einer der Möglichkeiten: $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2$ mit $\Delta k = 0, \pm 1, \pm 2$. Es müssen daher bei der Summation über β insgesamt 25 Werte von $(E^0_\alpha = E^0_\beta)^2$ in Betracht gezogen werden, und man gelangt zu (16) mit anderen Werten für n und m, deren Unsicherheit viel größer ist als vorher. Die Zusatzglieder verschwinden jedoch wieder, wenn $b/kT \to 0$. Die Ausrechnung von (1) für Quadrupolmoleküle ist von Keesom**** durchgeführt, auf dessen Arbeit wir hier verweisen möchten. Angesichts der nur approximativen Gültigkeit der klassischen Formel

* R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 488, 1926.
** J. H. VanVleck, Phys. Rev. **30**, 31, 1927.
*** C. Manneback, Phys. ZS. **28**, 72, 1927.
**** l. c.

dürfte aber den höheren Gliedern seiner Entwicklung keine Bedeutung mehr zukommen.

Polarisierbare Moleküle, Debyes Induktionseffekt. Unseren bisherigen Betrachtungen lag die Annahme starrer Moleküle zugrunde; alle Effekte, die durch die Deformierbarkeit des Modells bedingt sind, wie z. B. der Debyesche Induktionseffekt, entzogen sich unserer Behandlung. Daß der Induktionseffekt kleiner ist als der hier diskutierte Richteffekt, und daß er längst nicht an die Größe des Dispersionseffektes heranreicht, ist bereits von London* festgestellt worden.

Eine exakte Beschreibung des quantenmäßigen Verhaltens deformierbarer Moleküle ist auf dem einfachen, hier vorgezeichneten Wege nicht möglich, da er uns nichts anderes als Rotationssprünge zu behandeln gestattet. Beschränken wir uns jedoch auf kleine Störungen, welche die Rotationsenergien erleiden — und dies scheint nicht nur im Sinne des hier betrachteten Induktionseffektes zu liegen, sondern ist auch deswegen zulässig, weil die Wirkung „großer Sprünge" ($\Delta E > kT$) bereits im Dispersionseffekt in die Erscheinung tritt —, so erkennt man auch bei polarisierbaren Molekülen wieder die Anwendbarkeit der klassischen Formel. Ist nämlich α die Polarisierbarkeit eines Moleküls (im statischen Felde), so erhält man für die auf Grund der Deformation auftretende Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle den Ausdruck:

$$V' = -\frac{\mu^2 \alpha}{2R^6}(3\cos^2\Theta_1 + 3\cos^2\Theta_2 + 2).$$

Man leitet ihn am einfachsten ab, indem man sich erinnert, daß die Polarisationsenergie eines Moleküls im Felde F durch $\frac{1}{2}\alpha F^2$ gegeben ist und für F die Feldstärke eines anderen im Abstande R befindlichen Dipols einsetzt. Addiert man V' zu (7), so entsteht ein Störungspotential, für das alle Schlüsse, mit deren Hilfe wir (4) auf (1) transformierten, ihre Gültigkeit behalten. Der Induktionseffekt kann also bei der hier erstrebten Annäherung nach klassischem Muster behandelt werden, wie dies bei H. Falkenhagen** durchgeführt ist. Hinsichtlich der Zusatzglieder gilt das bei der Quadrupolwirkung Gesagte.

---

* l. c.

** H. Falkenhagen, Phys. ZS. **23**, 87, 1922. In dieser Arbeit findet Falkenhagen sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten für B und den auf Grund des Richt- und des Induktionseffektes klassisch berechneten. Dies ist vom Standpunkt der gegenwärtigen Theorie aus insbesondere deswegen unbefriedigend, weil der größte Bestandteil der molekularen Wechselwirkung, nämlich der Dispersionseffekt, dabei nicht berücksichtigt ist. Diese Unstimmigkeit hoffen wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit zu klären.

Die einzelnen Kraftwirkungen, welche die Zustandsgleichung der Dipolgase bestimmen, lassen sich jetzt theoretisch erfassen, und es hindert nichts mehr, einen Gesamtausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten als Potenzreihe von $1/T$ hinzuschreiben. Wir haben uns bei der Erörterung des Richteffektes auf die genauere Untersuchung der Glieder bis zu $1/T^4$ beschränkt. Dies geschah nicht lediglich wegen der Schwierigkeit der Bestimmung höherer Zusatzglieder — sie lassen sich mit verhältnismäßig leichter Mühe ermitteln —, sondern in der Hauptsache mit Rücksicht auf die Unsicherheit in der Größe des überwiegenden Dispersionseffektes, den man nach London behelfsmäßig aus dem Ionisierungspotential errechnet. Trotz dieses Mangels darf man aber wohl erwarten, daß die Theorie außer der von London dargelegten bemerkenswerten Übereinstimmung mit einem summarisch berechneten van der Waalsschen a auch die Temperaturabhängigkeit von B in groben Zügen liefern sollte. Eine umfassendere Prüfung der Theorie an dem (etwas dürftigen) bisher vorliegenden experimentellen Material ist in Angriff genommen. Für sehr tiefe Temperaturen bedarf die Theorie der Zustandsgleichung für Dipolgase noch eines weiteren Ausbaues.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Dr. London, mit dem ich oft das Vergnügen hatte, die hier erörterten Fragen zu besprechen. Ferner möchte ich Herrn Prof. Schrödinger für die überaus freundliche Aufnahme in sein Institut und für manche anregende Diskussion meinen Dank sagen. Mein Aufenthalt in Berlin wurde durch ein Stipendium der Yale-Universität ermöglicht.

Über Stoßverbreiterung in den Rotationsschwingungsspektren von Gasen.

Von **Wladimir Lasareff** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1930.)

Untersucht wurde der Einfluß der Druckvermehrung — durch Zusatz von Fremdgasen bzw. durch Kompression des absorbierenden Gases — auf die ultrarote Absorption von HCl (bei 3,46 μ), HBr (bei 3,9 μ) und CO_2 (bei 2,73 μ). Die Zusatzgase waren: Argon, Luft, HBr bzw. HCl. Man konnte nachweisen, daß die Stoßdämpfung als die im wesentlichen einzige Ursache für die Breite und Verbreiterung von ultraroten Spektrallinien der Gase anzusehen ist. Insbesondere ergab sich in den untersuchten Fällen kein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Kopplungseffekt.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit* befaßt sich mit der Untersuchung des Einflusses der Druckvermehrung auf die Breite ultraroter Spektrallinien von Gasen. In den bisher behandelten Fällen hat es sich gezeigt, daß von den vielen an sich möglichen Ursachen der Linienverbreiterung bei Drucken von etwa $^1/_3$ bis 11 Atm. nur die Lorentzsche Stoßdämpfung und — höchstens in geringem Maße — der Kopplungseffekt in Frage kommen (H. W. Kussmann**, H. Becker***). Der intramolekulare Starkeffekt wurde ausgeschlossen; denn 1. die einzelnen Rotationslinien einer Bande erschienen gleichmäßig verbreitert (G. Becker****, H. Becker***), während der Starkeffekt der dritten Potenz der Rotationsquantenzahl umgekehrt proportional ist, so daß die mittleren Linien eine größere Verbreiterung aufweisen müßten als die äußeren (G. Hettner†); 2. Argon hat sich in seiner linienverbreiternden Wirkung größenordnungsmäßig von Quadrupol- und Dipolgasen nicht verschieden erwiesen (M. Wimmer††, H. W. Kussmann**), während diese, wegen Feldsymmetrie des Argons, verschwindend klein sein müßte†.

Immerhin war es wünschenswert, dies noch an anderen Gasen und in anderen Spektralgebieten nachzuprüfen.

Ferner blieb die Frage nach der Existenz und Größe des Kopplungseffekts nicht genügend geklärt. Man konnte diesen nicht ohne weiteres

---

* Die Messungen wurden bereits in den Jahren 1926/27 durchgeführt; die Veröffentlichung hat sich aus äußeren Gründen verzögert.

** H. W. Kussmann, ZS. f. Phys. **48**, 831, 1928.

*** H. Becker, ebenda **59**, 583, 1930.

**** G. Becker, ebenda **34**, 255, 1925.

† G. Hettner, Phys. ZS. **27**, 787, 1926.

†† M. Wimmer, Ann. d. Phys. **81**, 1091, 1926.

von der Stoßdämpfung trennen, da ja für letztere nicht der gaskinetische, sondern der optische Durchmesser des Moleküls, der nur aus der Linienbreite selbst berechnet werden kann, maßgebend ist. Prinzipiell würden Messungen bei verschiedenen Dichten, wie sie H. Becker* angestellt hat, eine Trennung ermöglichen; denn die Stoßdämpfung ist proportional der Dichte, während der Kopplungseffekt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist. Doch ist bei den hohen Drucken, bei denen H. Becker gemessen hat, der Anteil des Kopplungseffekts zu gering, so daß die Frage offen blieb.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun die Frage nach den Ursachen der Linienverbreiterung durch Messungen an ultraroten Absorptionsbanden von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff beantwortet werden, indem die Einwirkung des absorbierenden Gases auf sich selbst mit dem Einfluß einer Druckerhöhung durch Zusatz von nichtabsorbierenden Fremdgasen verglichen wurde.

Zur Prüfung der Existenz des Kopplungseffekts auf einem möglichst direkten Wege schien folgende Methode geeignet zu sein: den Einfluß eines nicht-absorbierenden Dipolgases (HBr) auf die Absorption eines anderen Dipolgases (HCl) zu untersuchen und die Meßergebnisse mit denen zu vergleichen, die man bei Druckerhöhung durch Kompression des absorbierenden Gases (HCl) unter Konstanthaltung des Produktes Schichtdicke mal Dichte erhält. Man wiederholt dann denselben Versuch in einem Spektralgebiet, in dem HBr absorbiert und HCl als indifferentes Gas zugesetzt werden kann. Der Kopplungseffekt wäre nahegelegt, wenn in beiden Fällen die Linienverbreiterung bei Kompression wesentlich stärker ist als bei Zusatz des anderen Dipolgases. Dagegen müßte man auf eine Stoßverbreiterung allein schließen, wenn die Einwirkung des zugesetzten Dipolgases nahezu dieselbe wäre, wie die des absorbierenden Gases auf sich selbst.

Die Untersuchungsmethode hatte zum Ausgangspunkt die Tatsache, daß das Absorptionsvermögen einer Substanz für eine Strahlung, deren Spektralintervall größer ist als die Breite der einzelnen Absorptionslinien, mit wachsender Linienbreite zunimmt. Diese oft beobachtete Erscheinung erklärt sich dadurch**, daß bei einer schmalen Linie die Absorptionsvermehrung an den Rändern der Linie mehr ausmacht als die Absorptionsverminderung in der Mitte; denn auch bei der verbreiterten Linie wird in der Mitte noch fast die ganze einfallende Strahlung absorbiert. Man

* H. Becker, ZS. f. Phys. **59**, 583, 1930.
** G. Hettner, Phys. ZS. **27**, 787, 1926.

kann also aus einer Absorptionsvermehrung Schlüsse über Linienverbreiterung ziehen.

Die Apparatur. Die Anordnung war die für Messungen mit Prismenspektrometer im Ultrarot übliche. Zur Messung der Strahlungsintensitäten diente ein Mikroradiometer in der von Rubens benutzten Form. Als Lichtquelle verwendete man einen $^1/_2$ Amp.-Nernstbrenner. Das Spektrometer war ein Prismen-Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Spiegeleinrichtung. Es wurde ein 60°-Flußspatprisma benutzt.

Es kamen zur Verwendung zwei gläserne Absorptionsrohre. Das eine hatte eine Länge von 30 cm, das andere eine Länge von 10 cm; beide von gleicher Gestalt und sonst gleichen Abmessungen. Als Fenster dienten Quarzplatten von 3 mm Stärke.

Die HCl-*Entwicklung.* Der Chlorwasserstoff wurde entwickelt durch Eintropfen von chemisch-reiner Salzsäure in chemisch-reine Schwefelsäure. Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde über eine Trockenflasche mit Schwefelsäure und einen Trockenturm mit Phosphorpentoxyd dem Absorptionsrohr zugeführt und konnte durch einen Hahn ins Freie abgeleitet werden.

Die HBr-*Entwicklung.* Es wurde wässerige Bromwasserstoffsäure von 25% mit Phosphorpentoxyd (vermischt mit ausgeglühtem Sand) tropfenweise in Reaktion gebracht. Spuren von Brom wurden durch roten Phosphor (mit Glasperlen vermischt) zurückgehalten. Die Trocknung geschah durch Phosphorpentoxyd, das, mit Glaskügelchen vermischt, ein langes Rohr füllte.

Argon wurde einer Probe entnommen; es enthielt 0,5% Stickstoff*. Um Gasverluste zu vermeiden, wurde das Gas zunächst in ein Gasometer geleitet. Die Trocknung des Argons, sowie der Kohlensäure (benutzt wurde Bombenkohlensäure) geschah mittels eines langen, mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohres.

Die Versuche. Die Messungen mit Chlorwasserstoff wurden ausgeführt an der Rotationsschwingungsbande bei 3,46 μ; die Messungen mit Bromwasserstoff an der Doppelbande bei 3,9 μ. Außerdem wurde an der Doppelbande der Kohlensäure bei 2,73 μ gemessen. Die Dispersion wurde absichtlich so gering gewählt, daß die Banden nur als Doppelbanden erschienen und die einzelnen Rotationslinien sich nicht mehr bemerkbar

---

* Die Argonbombe wurde dem Institut von der „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen" (Höllriegelskreuth) freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

machten. Die Spaltbreite entsprach einer spektralen Breite von 0,07 bis 0,08 μ.

In der ersten Reihe von Versuchen wurde in dem längeren Absorptionsrohr (von 30 cm Länge) HCl von $^1/_3$ Atm. Druck eingeschlossen, die durchgelassene Strahlung gemessen, und dann der Gesamtdruck durch Zusatz von Argon bzw. Luft oder Bromwasserstoff auf 1 Atm. erhöht, und jedesmal wurden die Intensitäten gemessen.

In der darauf angestellten Reihe von Versuchen wurde in demselben Rohr HBr von $^1/_3$ Atm. Druck eingeschlossen, und dann durch Zusatz von Argon bzw. Luft oder Chlorwasserstoff der Gesamtdruck auf 1 Atm. erhöht.

Ferner wurden noch Messungen mit dem kürzeren Rohr (von 10 cm Länge) ausgeführt, indem das Rohr das eine Mal mit HCl, das andere Mal mit HBr von Atmosphärendruck gefüllt wurde. Diese letzten Messungen waren dazu nötig, um in Verbindung mit den vorangehenden die Wirkung des absorbierenden Gases auf sich selbst untersuchen zu können. Es wurde also eine Kompression bzw. Expansion des absorbierenden Gases dadurch umgangen, daß statt dessen die Absorption in zwei verschiedenen Rohren untersucht wurde, wobei das eine dreimal so lang war als das andere.

Außerdem wurden noch Vergleichsmessungen mit Kohlensäure angestellt, indem das kürzere Rohr mit Kohlensäure von $^1/_3$ Atm. Druck gefüllt und dann der Gesamtdruck durch Zusatz von Luft bzw. Chlorwasserstoff auf 1 Atm. erhöht wurde.

Selbstverständlich wurden die Messungen an Gasgemischen nur in solchen Wellenlängengebieten ausgeführt, wo sich die Absorptionsbanden der einzelnen Gase nicht überlagern.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Messungen sind durch die Kurven der Fig. 1 und 2 dargestellt, wo die Absorption (in Prozent) als Funktion der Wellenlänge (in μ) aufgetragen ist.

Die Kurven I bis VI der Fig. 1 beziehen sich auf Chlorwasserstoff als absorbierendes Gas, die Kurven VII bis XII derselben Figur beziehen sich auf Bromwasserstoff. Die Kurven VI und XII gelten für eine Menge des absorbierenden Gases, die bei 1 Atm. Druck eine Schichtdicke von 30 cm hat, die übrigen Kurven für eine Gasmenge, die bei Atmosphärendruck eine Schichtdicke von 10 cm hat.

Die Fig. 2 (Kurven XIII bis XV) zeigt die Ergebnisse der Messungen an der Absorptionsbande der Kohlensäure bei 2,73 μ. Die Kurven XIII bis XV gelten für eine Gasmenge, die bei 1 Atm. Druck eine Schichtdicke von $3^1/_3$ cm besitzt.

Die Bedeutung der einzelnen Kurven ist aus der Tabelle 1 zu ersehen.

Ferner sind die Ergebnisse für die beiden Absorptionsmaxima jedes der drei untersuchten absorbierenden Gase aus der Tabelle 2 zu ersehen. Hier sind nur diejenigen Ergebnisse eingetragen, die sich auf dieselbe

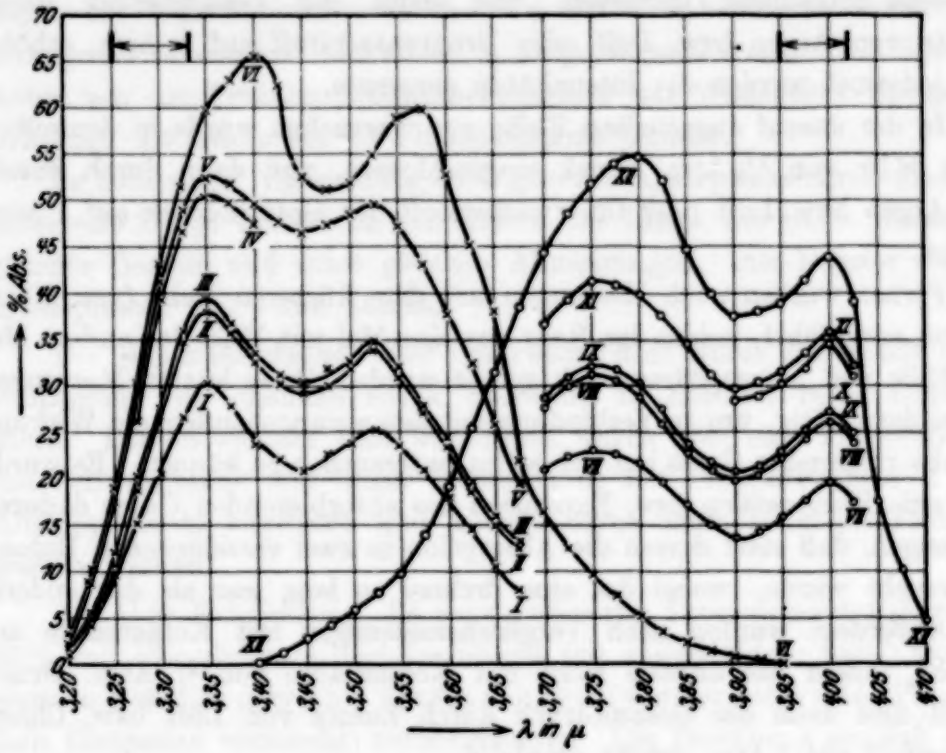


Fig. 1.

××××× HCl als absorbierendes Gas. ○○○○○ HBr als absorbierendes Gas.

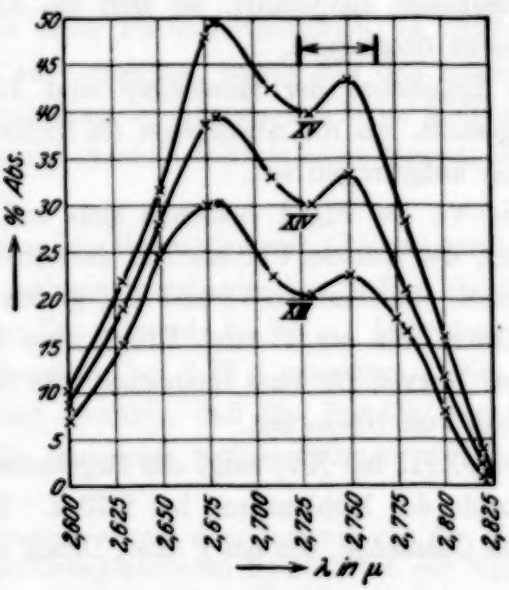


Fig. 2.

Tabelle 1.

Figur	Kurve	Gas	Schichtdicke cm	Schichtdicke, umgerechnet auf 1 Atm. Partialdruck des absorbierenden Gases cm
1	I	251 mm HCl	30	10
1	II	251 „ HCl + 504 mm Ar . .	30	10
1	III	251 „ HCl + 504 „ Luft . .	30	10
1	IV	250 „ HCl + 505 „ HBr . .	30	10
1	V	752 „ HCl	10	10
1	VI	756 „ HCl	30	30
1	VII	250 mm HBr	30	10
1	VIII	250 „ HBr + 505 mm Ar . .	30	10
1	IX	251 „ HBr + 505 „ Luft . .	30	10
1	X	250 „ HBr + 504 „ HCl . .	30	10
1	XI	752 „ HBr	10	10
1	XII	753 „ HBr	30	30
2	XIII	250 mm CO_2	10	$3^1/_3$
2	XIV	250 „ CO_2 + 501 mm Luft . .	10	$3^1/_3$
2	XV	249 „ CO_2 + 500 „ HCl . .	10	$3^1/_3$

Tabelle 2.

Für eine Menge absorbierenden Gases, die bei 1 Atm. Druck eine Schichtdicke von 10 cm hat.

Gase	Gesamtstoßzahl	Absorptionsvermögen in %	
		kurzwelliges Maximum	langwelliges Maximum
$^1/_3$ Atm. HCl	$3{,}1 \cdot 10^9$	30,4	25,2
$^1/_3$ „ HCl + $^2/_3$ Atm. Ar . . .	$8{,}1 \cdot 10^9$	38,1	34,0
$^1/_3$ „ HCl + $^2/_3$ „ Luft . .	$8{,}6 \cdot 10^9$	39,4	34,9
$^1/_3$ „ HCl + $^2/_3$ „ HBr . .	$9{,}0 \cdot 10^9$	50,6	—
1 „ HCl	$9{,}2 \cdot 10^9$	52,5	49,5
$^1/_3$ Atm. HBr	$2{,}5 \cdot 10^9$	22,4	19,5
$^1/_3$ „ HBr + $^2/_3$ Atm. Ar . . .	$7{,}3 \cdot 10^9$	31,0	26,4
$^1/_3$ „ HBr + $^2/_3$ „ Luft . .	$7{,}6 \cdot 10^9$	31,7	27,0
$^1/_3$ „ HBr + $^2/_3$ „ HCl . .	$8{,}1 \cdot 10^9$	—	34,6
1 „ HBr	$8{,}6 \cdot 10^9$	40,9	35,7

Menge absorbierenden Gases beziehen, nämlich auf 10 cm Schichtdicke bei 1 Atm. Druck.

Aus der Fig. 1 ersieht man zunächst, daß die verschiedenen zugesetzten Fremdgase — in einer für HCl und HBr gleichen Art — verschieden starke Absorptionsvermehrungen hervorgerufen haben. Am geringsten ist die Absorptionsvermehrung bei Zusatz von Argon (Kurven II, VIII), nicht wesentlich größer bei Zusatz von Luft (Kurven III, IX); wenn man dagegen ein Dipolgas zu einem anderen Dipolgas hinzusetzt (HCl zu HBr oder

umgekehrt), dann ist sie etwa doppelt so groß, als wenn Argon oder Luft zugeführt wird (Kurven IV, X). Bei Druckerhöhung durch Kompression des absorbierenden Gases nimmt die Absorption — im Vergleich mit den Absorptionswerten, die bei einem Gemisch von zwei Dipolgasen auftreten — nicht wesentlich stärker zu (Kurven V, XI).

Außerdem ist bei Abnahme der Schichtdicke eine Verschiebung der Absorptionsmaxima von HCl und HBr nach den kurzen Wellen zu verzeichnen (Fig. 1); eine Erscheinung, die offenbar mit Druckverbreiterung gar nicht zusammenhängt.

Es hätte nun ein Bedenken entstehen können, ob nicht die wesentlich stärkere Wirkung der Halogenwasserstoffe aufeinander — im Verhältnis zu derjenigen von Argon oder Luft auf die Absorption dieser Gase — doch von dem Umstand herrührt, daß Chlor- und Bromwasserstoff ihrem Molekülcharakter nach nahe verwandt sind.

Die Fig. 2 (Kurven XIII bis XV) zeigt jedoch, daß auch bei der Kohlensäure die Absorptionsvermehrung bei Zusatz von Chlorwasserstoff etwa doppelt so groß ausfällt wie bei Zusatz von Luft.

Die Tabellen 2 und 3 schildern den Sachverhalt quantitativ.

Tabelle 3.

Für eine Menge CO_2, die bei 1 Atm. Druck eine Schichtdicke von $3^1/_3$ cm hat.

Gase	Absorptionsvermögen in %	
	kurzwelliges Maximum	langwelliges Maximum
$^1/_3$ Atm. CO_2	30,5	22,6
$^1/_3$ „ $CO_2 + {}^2/_3$ Atm. Luft	39,5	33,4
$^1/_3$ „ $CO_2 + {}^2/_3$ „ HCl	49,5	43,6

Das langwellige HCl-Maximum konnte bei Zusatz von HBr nicht beobachtet werden, weil HBr bei dieser Wellenlänge schon merklich absorbiert; ebensowenig das kurzwellige HBr-Maximum bei Zusatz von HCl.

Die genauen Zahlenwerte des Druckes sind aus der Tabelle 1 zu ersehen. In Tabelle 2 sind auch die Gesamtstoßzahlen eingetragen, d. h. die Zahl der Stöße eines Moleküls des absorbierenden Gases pro Sekunde mit den Molekülen desselben und den Molekülen des Zusatzgases. Wenn man die vereinfachende Annahme macht, daß die Absorption sich mit der Stoßzahl linear ändert, so kann man, an Hand der Tabelle 2, die durch den eventuell zu erwartenden Kopplungseffekt hinzutretende Absorptionsvermehrung zu 1 bis 2% abschätzen. Da jedoch diese Werte die Fehler-

grenzen kaum überschreiten, so kann man nur sagen, daß bei der hier erreichten Genauigkeit der Kopplungseffekt keine wesentliche Rolle spielt.

Was den Starkeffekt betrifft, so stimmen die Ergebnisse mit der Arbeit von H. W. Kussmann* überein: die Größenordnung der Verbreiterung durch Argon ist dieselbe wie bei den anderen Gasen und läßt sich daher, bei normalen Dichten, nicht durch elektrische Molekularfelder erklären.

Man ist somit berechtigt, die Stoßdämpfung als die im wesentlichen einzige Ursache für die Verbreiterung von Spektrallinien der Gase im Ultrarot anzusehen. Allerdings kann man an der Tabelle 2 ablesen, daß die nachgewiesenen Erscheinungen — wie schon bekannt — sich nicht durch die Änderung der gaskinetisch berechneten Gesamtstoßzahl ergründen lassen. Man sieht insbesondere, daß es — in Übereinstimmung mit den Arbeiten von D. G. Bourgin** und H. Becker*** — zur Erklärung des Sachverhalts durch Verschiedenheit der Stoßzahlen nötig ist, für die Dipolgase viel höhere Stoßzahlen anzusetzen als die gaskinetisch berechneten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung von Herrn Prof. Dr. G. Hettner ausgeführt, dem ich für seine zahlreichen Ratschläge und seine fördernde, gütige Aufmerksamkeit meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Herrn Prof. W. Nernst bin ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zu Dank verpflichtet.

---

* H. W. Kussmann, ZS. f. Phys. **48**, 831, 1928.
** D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927.
*** H. Becker, ZS. f. Phys. **59**, 583, 1930.

Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1930.)

Die Arbeit enthält außer dem in der Zusammenfassung Genannten noch die Berichtigung einer früheren Angabe von Gudden und Pohl über den Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des lichtelektrisch leitenden, gelb verfärbten NaCl.

§ 1. *Aufgabe.* E. Goldstein* hat 1896 die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht entdeckt. Diese „Fremdfärbung erster Art" ist außerordentlich lichtempfindlich. Schon Goldstein hat ihre Ausbleichung durch absorbiertes Licht festgestellt. Goldstein hat auch schon auf eine Parallele zur technisch ausgenutzten Photochemie der Silbersalze hingewiesen. Sehr viel präziser hat sich später Fajans geäußert. So schreibt er z. B. 1926 in Eders Handbuch der Photographie: „Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese Verfärbung des Steinsalzes im kurzwelligen Licht als ein vollkommenes Analogon zu der photographischen Zersetzung der Silberhalogenide angesehen werden kann." Wir möchten diesen Satz ein wenig anders fassen und sagen: „Die Fremdfarbe erster Art der Alkalihalogenidkristalle entspricht durchaus dem latenten Bilde der Photographie**. Die Alkalihalogenidkristalle zeigen die Photochemie der festen Körper in vorbildlicher Einfachheit. Die Photochemie der Silbersalze ist erheblich verwickelter." — Das wollen wir im folgenden näher ausführen. Dabei benutzen wir für die Alkalihalogenide hauptsächlich Versuche anderer Mitarbeiter des hiesigen Instituts, insbesondere der Herren Fesefeldt, Gyulai und Smakula. Für die Silberhalogenide haben wir schon seit Jahren eigene Versuche ausgeführt. All diesen Versuchen ist ein wesentliches Merkmal gemeinsam: sie betreffen, photographisch gesprochen, lediglich *den Belichtungsbereich des latenten Bildes.* Wir benutzen in keinem Falle photochemische Zersetzungen bis zur chemischen Nachweisbarkeit der Reaktionsprodukte.

§ 2. *Die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkristalle* liegen alle in dem Wellenbereich unterhalb 250 mμ. Die Spektren zeigen gut getrennte Energiestufen***. Als typisches Beispiel geben wir links in Fig. 1

* E. Goldstein, ZS. f. Instrkde. **16**, 211, 1896.

** R. Hilsch und R. W. Pohl, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse, 1930, S. 176.

*** R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929; **59**, 812, 1930.

das Absorptionsspektrum des KJ bei Zimmertemperatur. Durch Stilllegung der Wärmebewegung wird die Trennung der Energiestufen noch erheblich verbessert (gestrichelte Kurve in Fig. 1)*. Bei hoher Temperatur treten die Ionen des Gitters offenbar in starke Wechselwirkung. Bei etwa 300° ist auch für die Alkalihalogenide die Trennung der Energiestufen verschwunden. Man findet nur noch eine breite, bis weit ins Schumanngebiet reichende Absorptionsbande.

Bei den Silberhalogeniden liegen die Dinge weniger einfach. Die Absorptionsspektra reichen, im Schumanngebiet beginnend, bis in den Bereich der Sichtbarkeit hinein. Man findet sie für AgCl und AgBr in den linken Hälften der Fig. 2 und 3**. Es sind breite Banden mit wenig charakteristischen Einzelheiten. Sie gleichen, ganz roh gesprochen, den Spektren der Alkalihalogenidkristalle bei hoher Temperatur. Dieser unübersichtliche Bau der Spektren bleibt auch bei Stillegung der Wärmebewegung erhalten. Bei — 186° zeigt beispielsweise AgCl noch praktisch das gleiche Spektrum wie bei Zimmertemperatur (gestrichelte Kurve in Fig. 2)***. Auch ohne Mitwirkung der Wärmebewegung bleibt eine starke Wechselwirkung zwischen den benachbarten Gitterbausteinen erhalten.

§ 3. *Die Verfärbung der Kristalle* ist sowohl bei den Alkali- wie bei den Silbersalzen schon mit dem langwelligsten, überhaupt absorbierten Licht zu erzielen, abgesehen natürlich von den Reststrahlgebieten im Ultraroten. Doch kann man auch alle kürzeren Wellen bis hinein ins Röntgengebiet benutzen.

Für viele Zwecke ist eine möglichst homogene Durchfärbung dicker Kristallschichten unerläßlich. Man erzielt sie mit sehr schwach absorbiertem Licht (K kleiner als etwa 0,2 mm^{-1}), also mit Wellen aus dem langwelligen Ausläufer des Absorptionsspektrums. Die mit Licht erzielbaren Verfärbungsgrade sind jedoch aus sekundären Gründen kleiner als die mit Röntgenlicht erreichbaren (vgl. § 10).

Bei der homogenen Verfärbung durch Röntgenlicht bieten die Alkalihalogenide keine Schwierigkeit. Denn Röntgenlicht durchdringt bei ihnen leicht Kristallschichten von etlichen Millimeter Dicke, und dabei wird es von den in jedem Gitter vorhandenen Fremdionen von hohem Atomgewicht noch in ausreichendem Maße absorbiert. In den Silberhalogeniden hingegen absorbieren die Silberatome selbst, infolgedessen entsteht die

* H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.
** H. Fesefeldt und Z. Gyulai, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse 1929, S. 226.
*** H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. (im Druck).

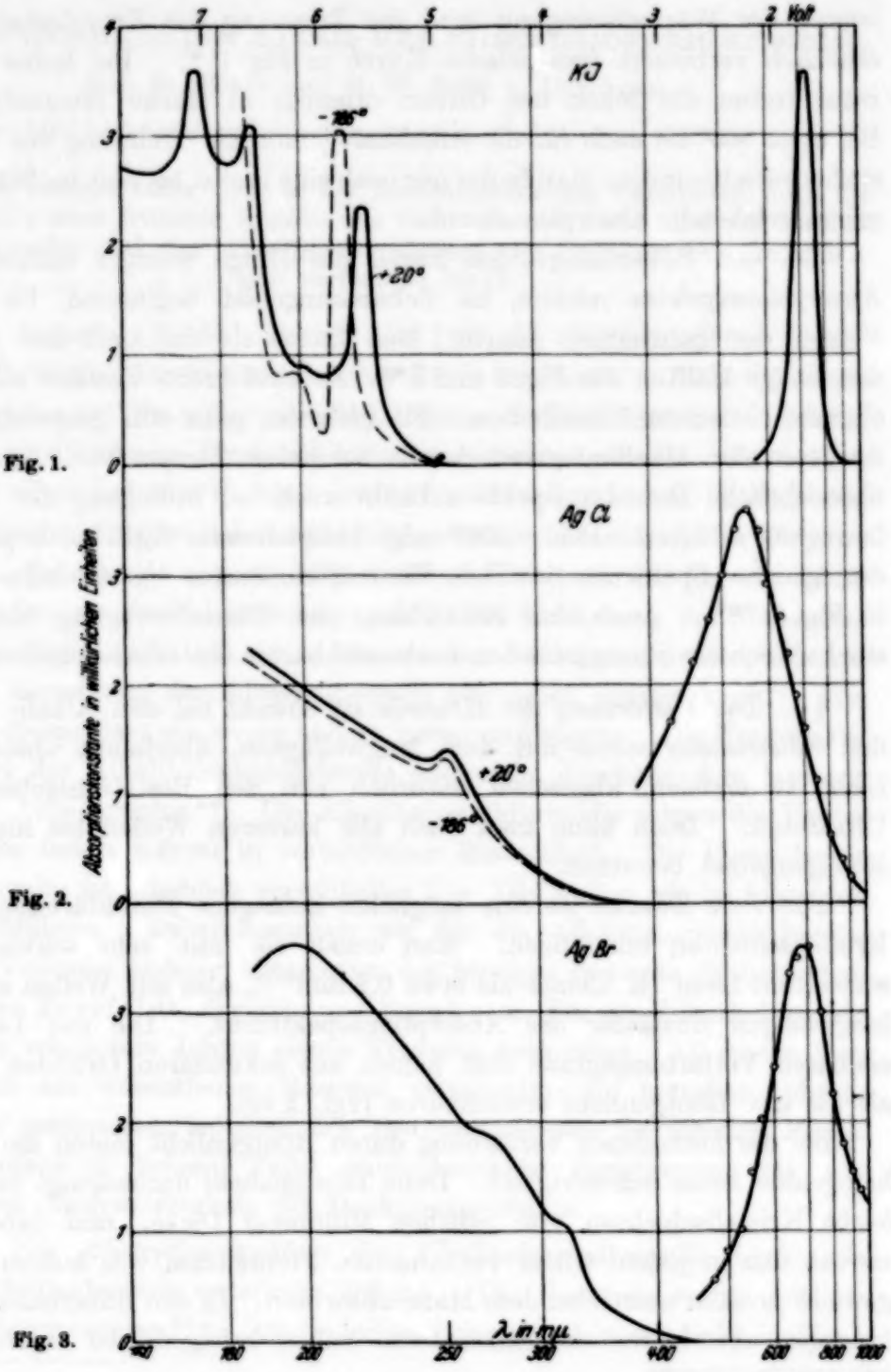


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Links: Absorptionsspektra der Kristallgitter. Die Absorptionskonstanten erreichen die Größenordnung von etwa $10^5\ mm^{-1}$.

Rechts: Absorptionsspektra der Farbzentren oder der latenten Bilder. Die Absorptionskonstanten erreichen im Maximum die Größenordnung $^1/_{10}\ mm^{-1}$.

Färbung der Kristalle ganz überwiegend in den obersten zehntel Millimeter. Für homogene Durchfärbung muß man daher sehr hartes Röntgenlicht ($2 \cdot 10^5$ Volt Betriebsspannung) benutzen, um die K-Absorptionskante des Silbers ($\lambda = 5{,}6 \cdot 10^{-9}$ cm) genügend zu unterschreiten.

§ 4. *Das Absorptionsspektrum der Farbzentren* ist von der zur Verfärbung benutzten Wellenlänge unabhängig. Für *Alkalihalogenidkristalle* besteht es praktisch aus einer einfachen einheitlichen Bande. Man findet sie für KJ rechts in Fig. 1 eingetragen und zwar mit rund 10^6fach überhöhten Ordinaten. Sie ist von dem Absorptionsspektrum des Kristallgitters durch ein weites, absorptionsfreies Stück getrennt. Dem einheitlichen Absorptionsprozeß entspricht ein einheitliches Reaktionsprodukt. Als weiteres Beispiel zeigt (jedoch mit anderem Abszissenmaßstab) die Fig. 4 das Absorptionsspektrum der Verfärbungszentren im Natriumchlorid bei verschiedenen Temperaturen. Bei Abkühlung auf -186^0 wird die Bande steiler und schmaler. Sie verschiebt sich außerdem in Richtung kürzerer Wellen, aber, etwa in Voltmaß gemessen, weniger als die Energiestufen des Natriumchloridgitters selbst. Weitere Abkühlung auf -253^0 ändert Gestalt und Lage nur noch unerheblich (Fig. 4 unten)*.

Das Absorptionsspektrum der Farbzentren in *Silberhalogenidkristallen* gibt, wieder in Voltmaß gemessen, eine breitere Bande als die der Alkalihalogenide. Sie ist dem Absorptionsspektrum des Kristallgitters eng vorgelagert; die Ausläufer beider Spektra überlappen sich.

Man betrachte die rechte Hälfte der Fig. 2 und 3. Auch hier sind die Ordinaten rund um das 10^6fache überhöht. In *gleichem* Ordinatenmaßstab hingegen hat man den Anschluß der beiden Verfärbungsspektra an die Spektra des Grundmaterials durch die Fig. 5 und 6 darzustellen**. Diese Figuren zeigen, daß in AgCl- und AgBr-Kristallen von etwa 1 mm Dicke die Absorption bei den Wellenlängen 440 und 540 mμ durchaus meßbare Werte hat. Im Maßstab der Fig. 2 und 3 konnte das nicht zum Ausdruck kommen.

---

* Wir geben diese Messungen hier absichtlich sehr ausführlich. Sie sollen vorläufige Angaben von B. Gudden und R. W. Pohl (ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925) berichtigen.

** Die Spektra der Farbzentren in Fig. 5 und 6 sind durch Differenzmessungen zwischen der verfärbten und der unverfärbten Hälfte einer Einkristallplatte gewonnen. Bei nicht strenger Planparallelität der Platte wird der kurzwellige Anstieg der Verfärbungsbande nicht richtig gemessen. Möglichenfalls ist der Anstieg der Verfärbungsbande in Fig. 5 in Wirklichkeit etwas steiler, in Fig. 6 in Wirklichkeit etwas flacher.

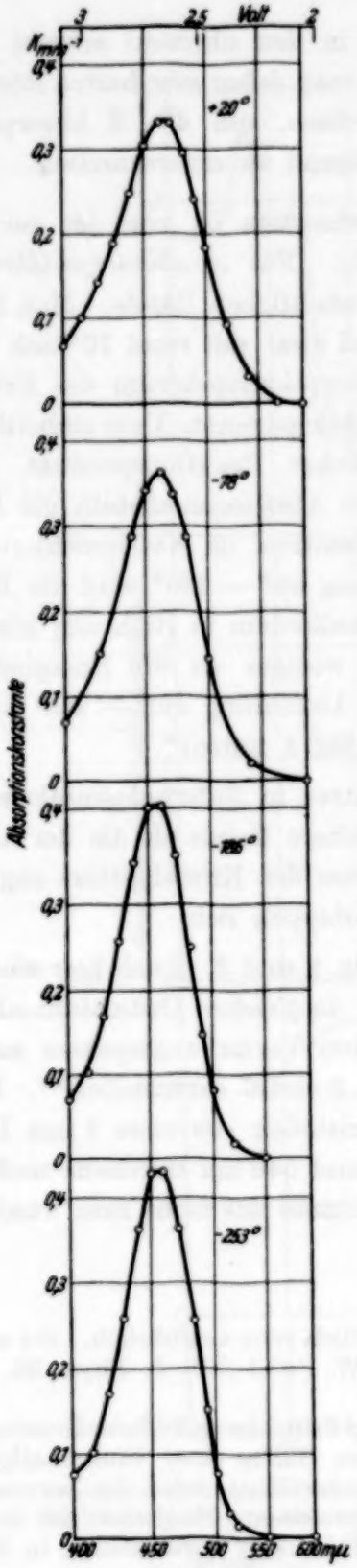


Fig. 4.

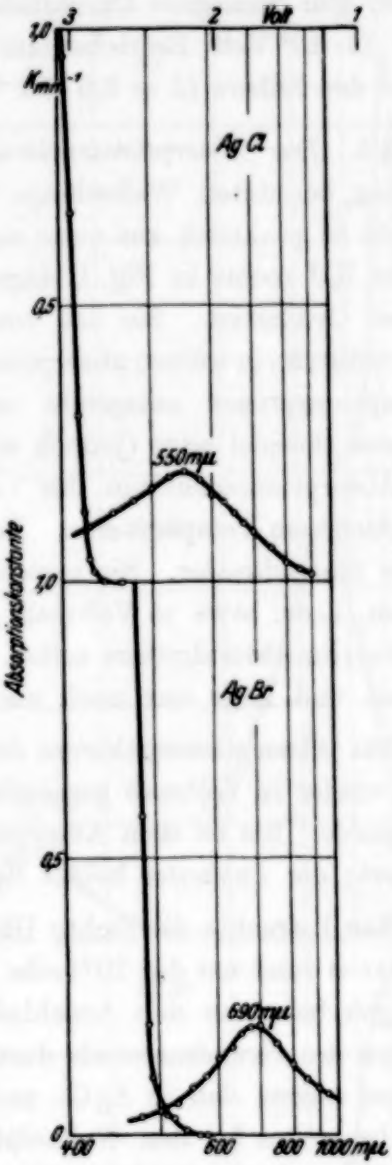


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 4.
Das Absorptionsspektrum der Farbzentren im natürlichen Na Cl bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 5 und 6.
Die Überlappung der Absorptionsspektra der Kristallgitter (links) und der Farbzentren im Konzentrationsbereich des latenten Bildes (rechts) in gleichem Ordinatenmaßstab.

Eine Abkühlung auf — 186° ändert Gestalt und Lage der Spektra nicht merklich. Die Beobachtungen bei — 186° fallen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen bei Zimmertemperatur zusammen, daher sind sie nicht mit eingetragen worden. Der Temperatureinfluß ist ebenso geringfügig wie beim Absorptionsspektrum des AgCl-Gitters selbst. Man wird nach dem Inhalt des § 10 dies Spektrum eines verfärbten Silberhalogenidkristalls einer Überlagerung nicht aufgelöster Banden zuschreiben müssen.

§ 5. *Die Zahl der Farbzentren in der Volumeneinheit* läßt sich mit Hilfe der Dispersionstheorie auf optischem Wege ermitteln. Man braucht dazu die Absorptionskonstante im Absorptionsmaximum und die Wellenlänge, bei der die Absorptionskonstante in Richtung längerer Wellen auf die Hälfte des Höchstwertes gesunken ist. Die Formel findet sich bei Smakula*.

Wir geben in der Tabelle 1 einige Zahlenwerte für die Konzentration der Farbzentren in homogen durchgefärbten Einkristallen einiger Alkali- und Silberhalogenide. Sie beziehen sich alle auf eine Absorptionskonstante $K_{max} = 0{,}1\ mm^{-1}$ im Bandenmaximum. Das ist die ungefähre Größe der meist von uns benutzten Höchstwerte der Verfärbung (Sättigungswerte, vgl. § 10, Absatz 2). Bei ihr entfällt also ein Farbzentrum auf rund 10^6 bis 10^7 Salzmoleküle. Die Konzentration der Farbzentren ist dem Werte von K_{max} proportional, also läßt sich die Tabelle auch für andere Verfärbungsgrade benutzen.

Tabelle 1.

Es enthält 1 cm³	Moleküle	Farbzentren für $K = 0{,}1\ mm^{-1}$	1 Farbzentrum entfällt auf x Moleküle
NaCl	$2{,}22 \cdot 10^{22}$	$3{,}6 \cdot 10^{15}$	$6{,}2 \cdot 10^6$
KCl	1,60	2,6	6,1
RbCl	1,27	3,54	3,6
KBr	1,39	4,45	3,1
KJ	1,10	2,23	4,9
AgCl	2,32	10,0	2,3
AgBr	2,06	6,0	3,5

Die optische Bestimmung der Zentrenzahl nach der Dispersionsformel ist sicher nicht ideal. Sie ist aber um einige Zehnerpotenzen empfindlicher als der chemische Nachweis und erst dadurch ist der *Konzentrationsbereich des „latenten photographischen Bildes"* der Messung zugänglich geworden.

§ 6. *Die photochemische Ausbeute* läßt sich mit Hilfe der optischen Messung der Zentrenzahl verhältnismäßig einfach bestimmen. Denn die

* A. Smakula, ZS. f. Phys. **63**, 762, 1930.

Verfärbung durch absorbiertes monochromatisches Licht steigt anfänglich proportional der absorbierten Lichtenergie an. Das gilt sowohl für Alkali- wie für Silberhalogenide. Man darf also den Quotienten:

$$\frac{\text{Zahl der gebildeten Verfärbungszentren}}{\text{Zahl der absorbierten Lichtquanten}} = \text{Ausbeute}$$

bilden. Smakula hat für diese Ausbeute in Alkalihalogenidkristallen Werte zwischen 0,9 und 0,6 gefunden*.

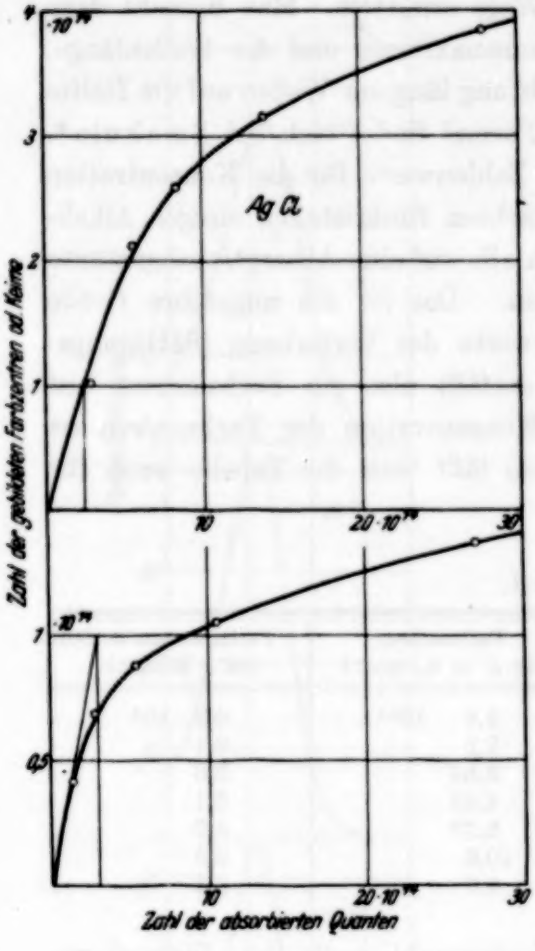


Fig. 7. Die photochemische Ausbeute bei der Verfärbung einer 1,4 mm dicken AgCl-Einkristallplatte durch die Wellenlänge 405 mμ. Beim ersten Beobachtungspunkt nach 60 sec Belichtungszeit wurde für das Meßlicht eine mittlere Absorptionskonstante $K_{550\,m\mu} = 0{,}025\ mm^{-1}$ gefunden. Die bestrahlte Fläche betrug 0,28 cm². Folglich entfällt ein Farbzentrum auf etwa $0{,}9 \cdot 10^7$ unzersetzte AgCl-Moleküle. Die ferner für diese Berechnung benutzten Daten waren: Die Strahlungsintensität der auffallenden Wellenlänge 405 mμ betrug $1{,}26 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm² oder $2{,}6 \cdot 10^{13}$ Quanten/cm² sec. Von 100 auffallenden Quanten wurden ungenutzt 13,5 reflektiert (entsprechend einem Brechungsindex $n_{405} = 2{,}16$). Von den verbleibenden 86,5 traten 22,5 ungenutzt hindurch (entsprechend einer Absorptionskonstanten $K_{405} = 0{,}95\ mm^{-1}$; $86{,}5 \cdot \varepsilon^{-Kd} = 22{,}5$). Es wurden also 64 % der auffallenden Quanten absorbiert.

Fig. 8. Die photochemische Ausbeute bei der Verfärbung einer 1,8 mm dicken AgBr-Einkristallplatte durch die Wellenlänge 475 mμ. Beim ersten Beobachtungspunkt nach 15 sec Belichtungszeit wurde für das Meßlicht eine mittlere Absorptionskonstante $K_{690\,m\mu} = 0{,}017\ mm^{-1}$ gefunden. Die bestrahlte Fläche betrug 0,225 cm². Folglich entfällt ein Farbzentrum auf etwa $2 \cdot 10^7$ unzersetzte AgBr-Moleküle. Die ferner für diese Berechnung benutzten Daten waren: Die Strahlungsintensität der auffallenden Wellenlänge 475 mμ betrug $2{,}25 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm² oder $5{,}45 \cdot 10^{13}$ Quanten/cm² sec. Von 100 auffallenden Quanten wurden 16 reflektiert (entsprechend einem Brechungsindex $n_{475} = 2{,}34$). Von den verbleibenden 84 traten 10 ungenutzt hindurch (entsprechend einer Absorptionskonstanten $K_{475} = 1{,}17 mm^{-1}$; $84 \cdot \varepsilon^{-Kd} = 10$). Es wurden also 74 % der auffallenden Quanten absorbiert.

Wir haben analoge Messungen für AgCl und AgBr ausgeführt. Je eine Meßreihe ist in Fig. 7 und 8 dargestellt. Wir finden als Ausbeuten 0,4 bzw. 0,33, d. h. auch wir finden die Größenordnung des Quantenäquivalents im Sinne Einsteins.

* l. c.

Wir kommen also zur gleichen Größenordnung, die Eggert und Noddack* bei weitgehender Photolyse der Silbersalze mit chemischem Silbernachweis gefunden haben. Sicher waren ja Weigerts kritische Einwendungen gegen die erste Veröffentlichung von Eggert und Noddack** berechtigt und die daraufhin angebrachten Korrektionen nicht voll befriedigend. Aber die Größenordnung des Quantenäquivalents, allerdings auch nicht mehr, dürfte wohl heute nach mehrfacher Wiederholung der Photolyseversuche an Silbersalzen gesichert sein.

Neu ist an unseren Ausbeutemessungen nur eins: sie sind zum ersten Male für den Fall des latenten photographischen Bildes ausgeführt worden. Das ergibt sich folgendermaßen: Die Gelatineschicht einer photographischen Trockenplatte hat eine Dicke von etwa 20 μ. Sie enthält im allgemeinen in 1 cm² Fläche etwa 1,6 mg Silberbromid in Form mikrokristalliner Körner. Bei gleichmäßiger Verteilung würde diese Silberbromidmenge eine kristalline AgBr-Schicht von etwa 2,5 μ Dicke bilden. In 1 cm² Plattenschicht sind also rund $5 \cdot 10^{18}$ AgBr-Moleküle enthalten. Die handelsüblichen Trockenplatten absorbieren die Wellenlänge 400 mμ vollständig. Sie liefern bei einer Lichtintensität dieser Wellenlänge von $1 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm² oder $2 \cdot 10^{13}$ Quanten/cm² sec in etwa $^1/_{50}$ sec ein gut entwickelbares Bild. Während dieser Belichtungszeit werden also in 1 cm² Plattenfläche $4 \cdot 10^{11}$ Farbzentren gebildet. Somit entfallen im latenten, gut entwickelbaren Bilde der photographischen Platte $4 \cdot 10^{11}$ Farbzentren auf $5 \cdot 10^{18}$ AgBr-Moleküle oder 1 Farbzentrum auf rund 10^7 AgBr-Moleküle***. Das aber ist praktisch die gleiche Konzentration der Farbzentren wie in unserer 1,8 mm dicken Einkristallplatte aus AgBr in Fig. 8. Dort hatten wir die Einkristallplatte mit der Wellenlänge 475 mμ belichtet. Diese Wellenlänge dringt praktisch durch den ganzen Kristall hindurch, auf der Rückseite tritt noch ein Rest von einigen Prozenten ungenutzt aus. Die Einkristallplatte war $1800/2{,}5 = 700$ mal dicker als die AgBr-Schicht der technischen, photographischen Platte. Also müßten wir zur Erzielung gleicher Zentrenkonzentration insgesamt 700 mal mehr Zentren erzeugen als in der photographischen Platte. Die Lichtintensität der Wellenlänge 475 mμ war praktisch die gleiche wie die der Wellenlänge 400 mμ. Also hatten wir die 1800 μ dicke Einkristallplatte 700 mal länger als die photographische Platte zu belichten, d. h. $700 \cdot {}^1/_{50} = 14$ sec. In der Tat haben wir laut

* J. Eggert und W. Noddack, Berliner Ber. 1921, S. 631, Nr. 39.

** F. Weigert, ZS. f. Phys. **18**, 232, 1923.

*** Wir haben eine möglichenfalls vorhandene Fehlabsorption, z. B. durch die Plattengelatine, vernachlässigt. Sie würde die Zahl noch größer als 10^7 machen.

Fig. 8 in 15 sec Belichtungszeit eine Konzentration der Farbzentren von $1:2\cdot10^7$ gefunden. Wir haben wirklich im Konzentrationsbereich des latenten photographischen Bildes gearbeitet.

§ 7. *Die Sichtbarkeit des latenten photographischen Bildes.* Nach obigen Darlegungen bietet der optische Nachweis eines latenten Bildes in Silberhalogenidkristallen ebensowenig Schwierigkeit wie in Alkalihalogeniden. Man muß nur wie in allen Farbstofflösungen winziger Konzentration (hier also Größenordnung $1:10^7$) für Schichten hinreichender Dicke sorgen. In der 2,5 μ dicken AgBr-Schicht einer technischen Platte hingegen ist der optische Nachweis des latenten Bildes unmöglich. Das liegt demnach ausschließlich an der geringen Konzentration der Farbzentren oder Keime und nicht an einer ungünstigen Lage ihres Absorptionsspektrums im Ultrarot. Das Absorptionsspektrum des latenten Bildes im AgBr liegt vielmehr für das Auge durchaus bequem (Fig. 3 rechts). Das gleiche gilt von dem latenten Bilde in AgCl (Fig. 2 rechts).

Wir haben bisher in runder Zahl $1:10^7$ als Konzentration der Farbzentren eines latenten Bildes angegeben. Wir hatten sie in den genannten Versuchen mit $^1/_{50}$ sec Belichtungszeit einer photographischen Platte hergestellt. In besonders empfindlichen, d. h. chemisch gut entwickelbaren Platten mag die Konzentration nur $1:10^8$, die Belichtungszeit cet. par. nur $^1/_{500}$ sec betragen. Das ändert an unserer Betrachtung nichts Wesentliches. Wir hätten dann zur guten Sichtbarkeit des latenten Bildes lediglich eine zehnmal dickere AgBr-Einkristallplatte anzuwenden und eine Wellenlänge zu benutzen, die diese Plattendicke in erster Näherung homogen durchfärbt.

§ 8. *Die irreversible Zerstörung der Verfärbungszentren durch Licht.* Nach den obigen Darlegungen zeigt sich im Vorgang der Verfärbung bei den Alkali- und den Silberhalogeniden eine wesentliche Übereinstimmung. Für beide Kristallarten gilt der Quantenäquivalentsatz, man bekommt der Größenordnung nach für jedes absorbierte Lichtquant ein Farbzentrum. Auch ist für beide Kristallarten das latente Bild trotz der winzigen Konzentration seiner Zentren bequem nachweisbar. Hingegen ist das physikalische Verhalten der photochemischen Reaktionsprodukte, der entstandenen Farbzentren oder Keime, bei den Alkali- und Silbersalzen recht verschieden.

Verfärbte Alkalihalogenidkristalle werden durch Licht entweder „entfärbt" oder „erregt". Die Entfärbung ist irreversibel, die Erregung reversibel. Entfärbung und Erregung sind zwei Grenzfälle, im allgemeinen treten beide gleichzeitig auf. Wir behandeln in diesem Paragraphen den

Grenzfall alleiniger Entfärbung. Er läßt sich bequem an KCl oder KBr bei Zimmertemperatur untersuchen. Die zur Entfärbung benutzte Wellenlänge ist ohne Belang. D. h. man kann irgendeine der von den Farbzentren absorbierten Wellenlängen einstrahlen. Stets verschwindet das Absorptionsspektrum der Zentren in seiner ganzen Ausdehnung ohne Gestaltsänderung der Absorptionskurve.

In allen Fällen gilt auch hier der Quantenäquivalentsatz*. Für jedes absorbierte Lichtquant scheidet ein Farbzentrum aus. Die Zahl der Farbzentren ist auch in diesem Falle von Smakula optisch mit Hilfe der Dispersionsformel gemessen worden.

Bei den Silberhalogenidkristallen ist von diesen Verhältnissen keine Rede. Statt der Entfärbung tritt eine „Farbanpassung" ein. Das Ab-

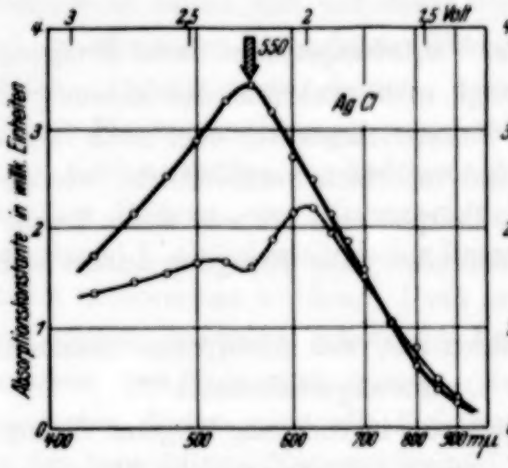


Fig. 9.
Farbanpassung einer AgCl-Einkristallplatte bei Einstrahlung der Wellenlänge 550 mμ.

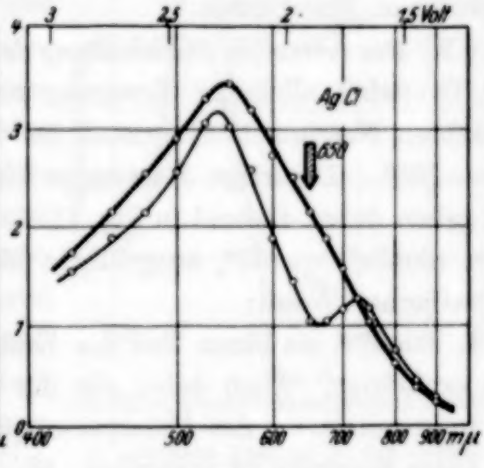


Fig. 10.
Farbanpassung einer AgCl-Einkristallplatte bei Einstrahlung der Wellenlänge 650 mμ.

Pfeilbreite = Spektralbereich.

sorptionsspektrum der Farbzentren oder des latenten Bildes verschwindet bei Einstrahlung monochromatischen Lichtes keineswegs in seiner ganzen Ausdehnung. Es wird nur ein begrenzter, die eingestrahlte Wellenlänge beiderseits umfassender Spektralbereich ausgebleicht. Dadurch wird der Kristall für diesen Spektralbereich durchsichtiger. So ist in Fig. 9 ein AgCl-Kristall mit der Wellenlänge 550 mμ (grün) bestrahlt worden. Dadurch ist seine violette Farbe ins Grünliche umgeschlagen, entsprechend seiner nunmehr für Grün relativ erhöhten Durchlässigkeit. In Fig. 10 ist der entsprechende Versuch für Rot (650 mμ) ausgeführt worden. Man findet in diesem Falle eine relativ gesteigerte Rotdurchlässigkeit. Monochromatisch ist also keine völlige Entfärbung verfärbter Silberhalogenidkristalle zu

* A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930.

erzielen. Es bleiben stets Teile des Absorptionsspektrums erhalten. Doch hat man eine völlige Entfärbung bei nichtmonochromatischer Einstrahlung zu erwarten. So müßte beispielsweise die Einstrahlung eines die ganze Absorptionsbande umfassenden Wellenbereichs den Kristall ganz entfärben. Dieser Versuch läßt sich jedoch nur in einer Näherung durchführen, weil die Absorptionsspektra der Farbzentren und des reinen Kristallgitters sich bei den Ag-Halogeniden überlappen (vgl. Fig. 5 und 6). Immerhin kann man in AgBr die Farbzentren des latenten Bildes weitgehend durch ein bei $\lambda = 600\ \mathrm{m}\mu$ abbrechendes Licht (Rotfilter) beseitigen. Dies halten wir für die physikalische Ursache des Herscheleffekts*.

Die Farbanpassung der Silberhalogenidkristalle hat offensichtlich eine Parallele in dem viel untersuchten Verhalten der Photohaloide in photographischen Emulsionen.

§ 9. *Die reversible Ausschaltung der Verfärbungszentren durch Erregung.* Den Grenzfall alleiniger Erregung zeigt man praktisch mit einem gelb verfärbten Natriumchloridkristall bei Zimmertemperatur oder noch besser bei -186^0. Derartige Messungen sind mehrfach veröffentlicht worden. Wir geben daher diesmal in Fig. 11 als Beispiel eine bei sehr tiefer Temperatur, nämlich -253^0, ausgeführte Meßreihe. Die Erregung äußert sich in zweifacher Weise:

1. schaltet sie einen Teil der Zentren aus, das Absorptionsmaximum wird erniedrigt. Auch dabei gilt der Quantenäquivalentsatz**.

2. erweitert sie das Absorptionsspektrum in Richtung längerer Wellen.

Diese Erregung ist reversibel. Man erhält die ursprüngliche Absorption entweder durch nachträgliche Erwärmung des Kristalls oder durch Absorption langwelligen Lichtes in dem durch die Erregung neu geschaffenen Absorptionsbereich. Im allgemeinen sind Entfärbung und Erregung einander überlagert. Ist der Anteil der Erregung zu klein, so kann man ihn durch Abkühlung vergrößern. So wird z. B. KCl bei -186^0 kaum weniger erregbar als NaCl bei Zimmertemperatur***. Für die Alkalihalogenide sind diese Erscheinungen recht wichtig geworden, vor allem wegen ihrer Beziehungen zur lichtelektrischen Leitung und zur Phosphoreszenz. Bei den

---

* In technischen Emulsionen ist der Herscheleffekt meist geringfügiger als bei den AgBr-Einkristallen. Das liegt an der unvollkommeneren Trennung des Absorptionsspektrums der Platte von dem des latenten Bildes. Man hat ja in technischen Platten keineswegs nur die Absorption des reinen AgBr. Man hat vielmehr durch allerhand Zusätze und Sensibilisatoren eine starke Erweiterung der wirksamen Absorption in Richtung längerer Wellen erreicht.

** A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 613, 1930.

*** A. Smakula, l. c.

Silberhalogeniden haben wir bisher trotz vielen Suchens keinerlei Erregung auffinden können, auch nicht bei — 186°.

§ 10. *Die Natur der Farbzentren.* In der bisherigen Darstellung ist die Natur der Farbzentren oder Keime vollständig offen geblieben. Sie war für die bisherigen Ergebnisse ohne Belang. Man kann jedoch über die Farbzentren mancherlei Aussagen machen. Dazu knüpft man am besten an die Absorptionsspektra der unverfärbten Kristalle an.

Bei *Alkalihalogeniden* fanden wir gut getrennte Energiestufen. Diese sprechen für einfache, einheitliche Elementarprozesse bei der Lichtabsorption. Es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um den Übergang eines Elektrons vom Halogenanion zum Alkalikation*. Wenigstens haben sich auf diese Weise nahezu alle bisher beobachteten Energiestufen ungezwungen deuten lassen. Dieser Elektronenübergang vom Anion zum Kation müßte in äußeren elektrischen Feldern eine Vorzugsrichtung erhalten, d. h. als lichtelektrischer Primärstrom nachweisbar werden. Doch setzt ein solcher Nachweis erhebliche Laufstrecken der Elektronen voraus. Zum mindesten dürfen nicht alle Elektronen in das benachbarte Kation hineinfallen. Sonst bleibt die Größe des Stromes unter der Grenze der Meßbarkeit. Der Nachweis dieser lichtelektrischen Primärströme bei der Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle ist bisher noch nicht sicher geglückt.

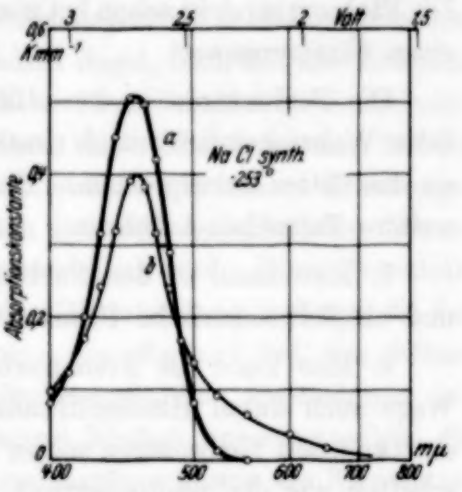


Fig. 11.
Das Absorptionsspektrum eines verfärbten NaCl-Kristalls im unerregten (*a*) und erregten Zustand (*b*) bei — 253°.

Als einheitliches Reaktionsprodukt des photochemischen Elementarprozesses erscheint nach dieser Vorstellung ein neutrales Alkaliatom**. Ein solches kann sich jedoch in einem idealen Gitter nicht halten***. Die Stabilisierung des photochemischen Reaktionsproduktes setzt notwendigerweise irgendwelche Abweichungen vom idealen Gitter voraus. Derartige Gitterstörungen finden sich erstens in jeder Kristalloberfläche und zweitens

* K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923.

** Die entsprechenden neutralen Halogenatome treten optisch nicht in Erscheinung. Ihre Spektra liegen im Bereich der Eigenabsorption der Kristallgitter. Sie können sich daher bei der winzigen Konzentration der Halogenatome nicht bemerkbar machen.

*** A. Smakula, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse 1929, S. 110.

auch überall im Inneren. Ist doch beispielsweise kein NaCl-Kristall allein aus Natrium- und Chlorionen aufgebaut. Auch Kristalle aus chemisch best gereinigten Ausgangsmaterialien enthalten der Größenordnung nach 10^{-3}% Fremdionen, also muß im statistischen Mittel linear betrachtet jedes 30. Ion ein falscher, mehr oder minder schlecht passender Baustein sein. Ohne die nötige Anzahl von Gitterstörungen kann man nie zu einem meßbaren Bestand von Farbzentren gelangen. Je vollkommener das Gitter, bei desto kleinerer Quantenzahl verschwindet die Proportionalität zwischen der Zahl der beobachtbaren Farbzentren und der Zahl der absorbierten Lichtquanten. Die Färbung erreicht schon bei winziger Konzentration der Zentren praktisch einen Sättigungswert.

Die Farbzentren in den *Alkalihalogeniden* sind demnach mit erheblicher Wahrscheinlichkeit als neutrale Alkaliatome in irgendwelcher Bindung an das Gitter anzusprechen. Für diese Auffassung lassen sich noch einige weitere Tatsachen anführen.

1. Man kann in den Farbzentren durch Licht Elektronen abspalten und als lichtelektrische Primärströme beobachten*.

2. Man kann die Fremdfarbe erster Art statt auf photochemischem Wege auch durch Hineindiffundieren von Alkalidampf erzeugen. Die so entstandenen Farbzentren zeigen optisch wie elektrisch die gleichen Eigenschaften wie die photochemisch hergestellten**, insbesondere auch den lichtelektrischen Primärstrom und die „Erregung".

3. Nach Abspaltung des Elektrons scheidet das Zentrum für die Absorption im Sichtbaren aus; denn es ist wieder in ein Alkaliion zurückverwandelt. Das abgespaltene Elektron kann zu irgendeinem der neutralen Halogenatome zurück gelangen. Dann liegt der Fall irreversibler Entfärbung vor. Es kann aber auch irgendwo im Gitter stecken bleiben und so in der Nachbarschaft das Gitterpotential verändern. Die in diesem Gebiet befindlichen Farbzentren werden gestört, ihr Absorptionsspektrum wird nach längeren Wellen verschoben. Es überlagert sich dem Spektrum der ungestörten Zentren und so entsteht das Spektrum des „erregten" Kristalls mit seinem sich weit ins Rot erstreckenden Ausläufer.

Den *Silberhalogeniden* fehlen scharfe Energiestufen im Absorptionsspektrum. Die Elementarprozesse der Lichtabsorption können also nicht einheitlich sein. Man muß das breite Absorptionsspektrum als Überlagerung mehrerer nicht aufgelöster Energiestufen auffassen. Das einfache Schema

* Vgl. Bericht von R. W. Pohl, Naturwissensch. **14**, 214, 1926.
** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926.

eines Elektronenübergangs vom Anion zum Kation scheint uns bei den Silberhalogeniden nicht anwendbar zu sein. Unter anderem vermissen wir auch eine Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes, denn die Farbanpassung der Farbzentren läßt sich kaum anders als durch ein Gemisch verschieden gebundener Reaktionsprodukte verständlich machen. Zum mindesten muß man die von Fajans und seinen Mitarbeitern im einzelnen entwickelten Vorstellungen zu Hilfe nehmen. Elektronenübergänge liegen offenbar auch bei der Verfärbung der Silberhalogenide vor, denn sie lassen gut den lichtelektrischen Primärstrom beobachten*. Die vom Licht abgespaltenen Elektronen können in den Silberhalogeniden große Wegstrecken zurücklegen. Das entspricht der empirischen Regel, nach der alle Kristalle mit hohem optischen Brechungsindex leicht meßbare lichtelektrische Primärströme zeigen**. Der physikalische Kern dieser Regel scheint in der speziellen Gitterbindung zu liegen: In Kristallen mit hohem Brechungsindex fehlen die hohen Potentialschwellen zwischen benachbarten Gitterbausteinen, die für das Ionengitter charakteristisch sind. Diese Potentialverteilung ist durch die besondere Art der Gitterbindung bedingt, die bei starker Deformation der Ionen im Sinne von Fajans bei den Silberhalogeniden im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden anzunehmen ist. Unsere Unkenntnis der Deformationsenergie hindert uns einstweilen, die bei den Alkalihalogeniden bewährte Überschlagsberechnung des Elementarprozesses auf die Absorptionsspektra der Silberhalogenide anzuwenden.

Das photochemische Reaktionsprodukt scheint nach der Gesamtheit aller Erfahrungen auch bei den *Silberhalogeniden* das Metallatom in igendwelcher Gitterbindung zu sein. Die Stabilisierung dieser Atome verlangt die gleichen Zusatzbedingungen wie im Falle der Alkalihalogenide. Die Technik benutzt vorzugsweise eine zweckmäßige Ausgestaltung der Kristall*oberfläche*. Dabei spielt der oberflächliche An- und Einbau von Fremdionen ja eine allgemein bekannte Rolle.

§ 11. *Das Spektrum der Farbzentren bei höheren Konzentrationen.* Alle bisherigen Messungen und Angaben bezogen sich auf Zentrenkonzentrationen der Größenordnung 10^{-7}. Es sollte der Konzentrationsbereich eines gut entwickelbaren latenten Bildes innegehalten werden. Für manche Untersuchungen kann man jedoch unbedenklich eine um etwa drei Zehnerpotenzen höhere Konzentration der Farbzentren benutzen. Zur Stabilisierung der Farbzentren in diesen Konzentrationen genügen allerdings

* B. Gudden und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 42, 1923; F. C. Toy und A. B. Harrison, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 1930.

** B. Gudden und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **5**, 176, 1921.

die Gitterstörungen in großen Einkristallen nicht mehr. Es versagen auch die üblichen Hilfsmittel zur Erhöhung dieser Störungen, wie Abschrecken der Kristalle oder der Einbau von Fremdionen (Cu, Tl usw.). Man muß schon dünne Kristallschichten durch Kondensation des Dampfes auf Quarzunterlagen herstellen. Das gilt sowohl für Alkali- wie für Silberhalogenide. Als Beispiel geben wir in Kurve *a* der Fig. 12 die Absorptionsbande einer AgCl-Schicht. Sie war im Hochvakuum hergestellt und dann mit der Wellenlänge 365 mμ verfärbt worden. Sie schwächte das Meßlicht im Absorptionsmaximum der Farbzentrenbande um 60 % (nach Abzug der Reflexionsverluste). Aus dieser Zahl und der genannten Schichtdicke berechnet sich eine mittlere Zentrenkonzentration von etwa $1 : 5 \cdot 10^3$. Sie war also rund $2 \cdot 10^3$ mal höher als die eines latenten Bildes. Trotzdem unterschied sich ihr Absorptionsspektrum noch nicht erheblich von dem des latenten Bildes in Fig. 2*. Es kann also noch keine starke Zusammenflockung der Zentren zu größeren Teilchen stattgefunden haben. Auch zeigte ihr Spektrum die Erscheinungen weitgehender Temperaturunabhängigkeit und ausgesprochener „Farbanpassung". Doch muß man sich bei Beobachtung dieser dünnen Kristallschichten mit hoher Zentrenkonzentration vor sekundären Erscheinungen hüten. Insbesondere treten durch Eindringen von Gasen Adsorptionen oder chemische Bindungen auf. So zeigt uns die Kurve *b* in Fig. 12 das Absorptionsspektrum der gleichen AgCl-Schicht nach Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre bei 250° C. Gestalt und Lage der Absorptionsbande sind erheblich verändert. Man gerät

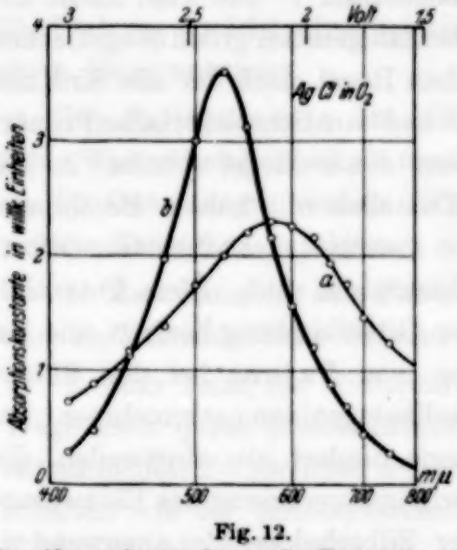


Fig. 12.
Das Absorptionsspektrum der Farbzentren in einer etwa 20 μ dicken AgCl-Schicht auf Quarz (*a*) und seine Gestalt nach Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre (*b*).

* Statt der durch Verdampfung gewonnenen AgBr-Schicht kann man auch eine bindemittelfreie Aufschwemmung von mikrokristallinem AgBr-Pulver benutzen. Derartige Pulverschichten zeigen bei der genannten Zentrenkonzentration eine grünstichige Färbung. J. Eggert und R. Schmidt (ZS. f. Phys. **48**, 541, 1928) haben sie als eine optische Täuschung betrachtet. Unseres Erachtens rührt diese grünstichige Färbung von der Absorptionsbande eines gerade nicht mehr latenten Bildes her. Diese Absorptionsbande konnte sich jedoch bei der von Eggert und Schmidt benutzten Technik der Absorptionsmessungen nicht bemerkbar machen.

hier offensichtlich in das Erscheinungsgebiet der viel untersuchten Photohaloide. Wir verweisen wegen dieser sekundären Einflüsse auch auf die Parallele zum selektiven Oberflächenphotoeffekt der Alkali- und Erdalkalimetalle. Wir halten, wie schon mehrfach betont*, eine Beobachtung des selektiven Oberflächenphotoeffekts letzten Endes für die elektrische Ausmessung eines Absorptionsspektrums von Metallatomen in einer oberflächlichen, durch adsorbierte Gase mitbestimmten Bindung.

§ 12. *Einige photochemische Beobachtungen an* TlCl. Nach obigen Darlegungen bestehen zwischen dem photochemischen Verhalten der Alkali-

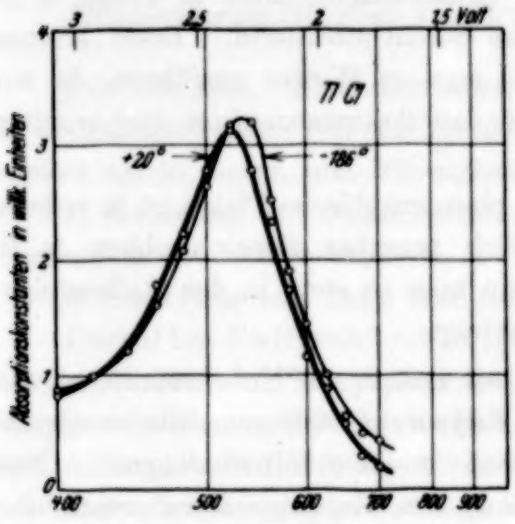


Fig. 13.
Das Absorptionsspektrum der Farbzentren in einer Tl Cl-Einkristallplatte bei Zimmertemperatur und bei — 186°.

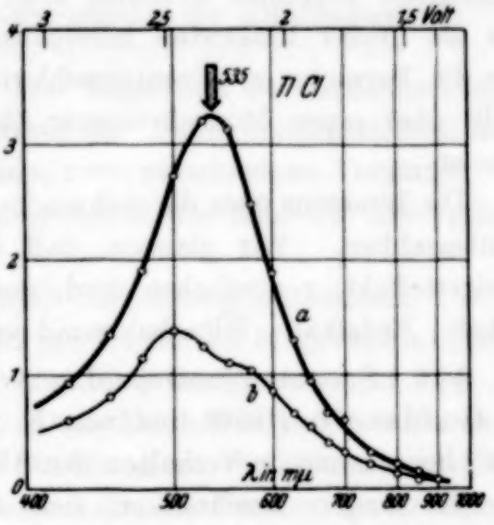


Fig. 14.
Farbanpassung einer etwa 1 mm dicken Thalliumchlorid-Einkristallplatte bei Einstrahlung der Wellenlänge 535 mμ.

und der Silberhalogenide trotz wesentlicher Übereinstimmungen auch sehr bemerkenswerte Unterschiede, wie Fehlen der Erregung, praktische Temperaturunabhängigkeit und Farbanpassung statt Entfärbung. Wir haben daher nach einem Bindeglied zwischen den Alkali- und den Silberhalogeniden gesucht und eine große Reihe von Messungen an Thalliumsalzen ausgeführt. Das Ergebnis war im Sinne unserer Fragestellung negativ. Die Thalliumsalze verhalten sich praktisch genau so wie die Silbersalze. Als Beispiel geben wir in Fig. 13 und 14 einige Beobachtungen an Thalliumchlorid. Sie sind an Einkristallen von etwa 1 mm Dicke ausgeführt worden.

Das Absorptionsspektrum der Farbzentren hat bei Zimmertemperatur sein Maximum bei 585 mμ. Abkühlung auf — 186° ist praktisch ohne Einfluß.

* B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin, Julius Springer, 1928; R. W. Pohl, Die Naturwissensch. **14**, 214, 1926.

Die gleiche Temperaturunabhängigkeit hatte Fesefeldt für die Eigenabsorption des TlCl-Gitters festgestellt*. Eine Entfärbung mit monochromatischem Licht ist nicht möglich. Statt dessen tritt auch beim TlCl eine Farbanpassung ein, wenngleich etwas schwächer als am AgCl. Kurve *b* in Fig. 14 zeigt uns das Absorptionsspektrum nach einer Einstrahlung der Wellenlänge 535 mμ.

Nach unserer jetzigen Übersicht über das Gebiet waren diese Ergebnisse vorauszusehen. Als Bindeglied zwischen den Alkali- und den Silbersalzen kommen nicht Thalliumhalogenide, sondern andere, als gute Ionengitter bekannte Kristalle, z. B. Erdalkalihalogenide in Frage, z. B. das als großer Einkristall herstellbare Strontiumchlorid. Doch können wir die Versuche an Strontiumchlorid erst im Winter ausführen, da wir nicht eher einen Monochromator für das Schumanngebiet frei machen können.

Die Literatur über die technische photographische Platte ist ja nahezu unübersehbar. Wir glauben, daß sich manches Spezialproblem (z. B. Weigerteffekt) vereinfachen wird, wenn man es stets in der Reihenfolge: Alkali-, Erdalkali-, Silberhalogenid verfolgt.

§ 13. *Zusammenfassung.* Die Arbeit knüpft an Untersuchungen von E. Goldstein (1896) und von K. Fajans (1923) an. Sie vergleicht das photochemische Verhalten der Alkali- und der Silberhalogenide. Fast alle Messungen beschränken sich auf den Konzentrationsbereich der Zentren oder Keime des latenten photographischen Bildes. Nach dem Ergebnis der Beobachtungen kann die Photochemie der Alkalihalogenide als ein vereinfachtes Vorbild der Photographie gelten.

Zum Schluß haben wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung wichtiger Apparate zu danken und Herrn Oberingenieur Daumann, in Firma C. H. F. Müller in Hamburg, für mannigfache Hilfe.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juli 1930.

* H. Fesefeldt, ZS. f. Phys., im Druck.

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle.

Von **H. Fesefeldt** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1930.)

Der in Luft zugängliche Teil der Absorptionsspektra wird für Rubidiumbromid und Kaliumjodid bei Temperaturen zwischen + 220 und — 253° C untersucht. Die Lage der ersten Energiestufe, gemessen in Voltmaß, verschiebt sich nahezu linear mit der Temperatur. Diese Verschiebung erklärt die bekannte starke Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Alkalihalogenide.

§ 1. Aufgabe. Brechungsindex und Dispersion der Kristalle hängen in erheblichem Maße von der Temperatur ab. Dabei überlagern sich, nicht anders als in Gasen und Flüssigkeiten, zwei verschiedene Vorgänge:

1. Änderung der Dichte, oder allgemeiner der Zahl der Absorptionszentren in der Volumeneinheit.

2. Änderung von Lage und Gestalt der Absorptionsbanden.

Darauf hat Pulfrich* schon 1892 mit Nachdruck hingewiesen. Seither ist der Einfluß der Temperatur auf Lage und Gestalt zwar für viele Absorptionsbanden untersucht worden. Doch handelt es sich fast durchweg um Absorptionsbanden, die für die Brechung im Sichtbaren und Ultravioletten nur *geringfügige* Beiträge liefern, also um Banden, deren Zentrenzahl um Größenordnungen kleiner sind als die Zahl der Moleküle. Auszunehmen sind nur Beobachtungen an etlichen Farbstoffen. Hier haben Koenigsberger und Kilching** beispielsweise an Jodeosin und Fuchsin eine breite Absorptionsbande bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Als Grund dieser Beschränkung sind lediglich experimentelle Schwierigkeiten zu nennen: Die Kristalle sind im Gebiet der wesentlichen Absorption praktisch ebenso undurchlässig wie Metalle. Man konnte die Kristalle nicht in der winzigen Schichtdicke herstellen, in der sie in diesem Gebiet noch für Meßlicht durchsichtig sind. Vor einiger Zeit haben jedoch Hilsch und Pohl*** diese Schwierigkeit behoben und Kristalle geeigneter Dicke durch Niederschlagen des Dampfes im Hochvakuum hergestellt. Mit diesem Kunstbegriff hat man seither für eine ganze Reihe von Kristallen einfacher chemischer Zusammensetzung die ultravioletten Absorptions-

---

* C. Pulfrich, Wied. Ann. **45**, 609, 1892.

** J. Koenigsberger und K. Kilching, Ann. d. Phys. (4) **28**, 889, 1909; **32**, 843, 1910.

*** ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.

banden durch direkte Absorptionsmessungen untersuchen können (lichtelektrische Photometrierung). An Einfachheit der Ergebnisse stehen die Ionengitter der Alkalihalogenide an erster Stelle. Sie zeigen gut aufgelöste Absorptionsbanden bemerkenswerter Schärfe.

Hilsch und Pohl hatten ihre Beobachtungen nur bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die vorliegende Arbeit ergänzt sie durch Messungen bei tiefen und hohen Temperaturen. Die gewonnenen Ergebnisse sind sowohl für die eingangs genannte Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex und der Dispersion von Belang, als auch für die Ausdehnung der Absorptionsmessungen im Schumanngebiet.

§ 2. Die Versuchsanordnung glich in ihrem optischen Teil der hier im Institut üblichen. Es wurde lichtelektrische Photometrie mit doppelter spektraler Zerlegung angewandt. Die Kristalle wurden durch Verdampfung im Hochvakuum auf einer kristallinen Quarzplatte niedergeschlagen. Diese Quarzplatte befand sich in einem Kupferrahmen am Metallboden eines mit flüssiger Luft oder mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Glasrohres *P*. Diese Kühlanordnung war also gegen die bei ähnlichen Arbeiten benutzte erheblich vereinfacht worden. Alle großen und schwer zu reinigenden Metallteile sind fortgefallen. Die Temperatur der Kristallschicht wurde thermoelektrisch gemessen. Die Lötstelle des Thermoelements war mit Schraube und Mutter direkt auf die durchbohrte Quarzplatte angeschraubt. Alle weiteren Einzelheiten sind aus der Fig. 1 nebst Satzbeschriftung zu ersehen.

Für Messungen bei höheren Temperaturen konnte statt der flüssigen Gase ein kleiner zylindrisch gestalteter elektrischer Ofen eingeführt werden. Temperaturen oberhalb 250° waren nicht anwendbar. Die dünnen Schichten verdampften zu rasch, selbst wenn man die Verdampfungsgeschwindigkeit durch eine Argonatmosphäre zu vermindern suchte.

Bei den Messungen wurden zwei Lichtintensitäten miteinander verglichen: die durch die freie Quarzplatte hindurchgehende J_0 mit der durch die Quarzplatte und aufgedampfte Kristallschicht hindurchgehenden J. Der Logarithmus dieses Intensitätsverhältnisses J_0/J ist unter dem Namen „Absorptionskonstante in willkürlichen Einheiten" in den Figuren eingetragen. Dieser Name ist nicht ganz zutreffend, da die Ungleichheiten der Reflexionsverluste unberücksichtigt bleiben. Für das Aufsuchen einzelner Banden und die Bestimmung ihrer Lage ist das unwesentlich. Ein Nachteil ergibt sich erst im langwelligen Ausläufer der Absorptionsspektra. Dort werden noch Absorptionen vorgetäuscht, wo in Wirklichkeit nur Ungleichheiten der Reflexion zwischen Quarzplatte und Kristallschicht

vorliegen. Der langwellige Ausläufer des Absorptionsspektrums läßt sich nur ermitteln, wenn man die Schwächung des Lichtes in Kristallschichten mindestens zweier verschiedener, aber bekannter Dicken miteinander vergleicht. Derartige Messungen liefern zugleich Absolutwerte der Absorptionskonstanten. Bestimmungen dieser Art wird Herr G. Bauer demnächst veröffentlichen.

§ 3. Die Messungen wurden an Kaliumjodid und Rubidiumbromid ausgeführt, denn diese Kristalle sind leicht zu handhaben: Ihre erste

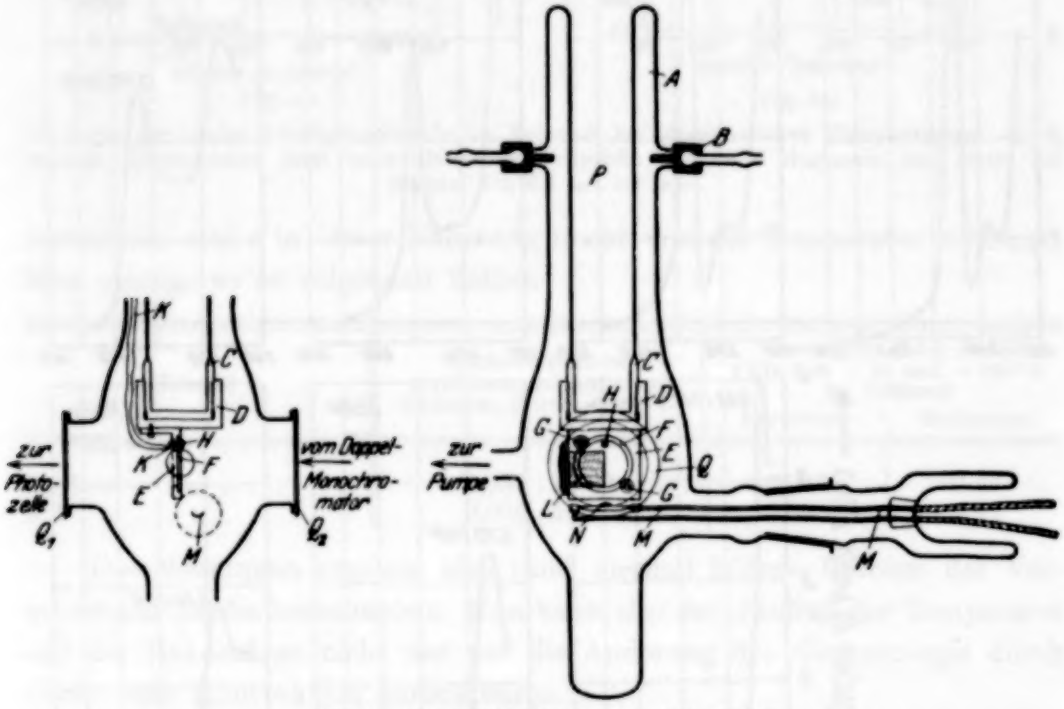


Fig. 1. Das Kühlgefäß in $^3/_{10}$ nat. Größe.
A Glasgefäß. *B* Kupferflansch mit Wasserkühlung. *C* Chromeisentopf, direkt an das Glasrohr angeschmolzen. *D* Kupferblock. *E* Kupferplatte. *F* Kristalline Quarzplatte, parallel zur Achse geschnitten. *G* Halteschrauben mit Muttern für *F* (nur im Aufriß). *H* Schraube für Thermoelement. *K* Thermoelement mit Zuleitungsdrähten (nur im Seitenriß). *L* Eisenblättchen zum Abdecken einer Hälfte von *F* mit Drehachse (nur im Aufriß). Q_1, Q_2 Quarzplatten. *M* Elektrischer Ofen mit Zuleitungsröhren und Wolframwanne *N* zum Aufdampfen einer dünnen Schicht auf die kristalline Quarzplatte.

Energiestufe ist bequem noch in dem in Luft erreichbaren Spektralgebiet zugänglich.

Die Meßergebnisse sind in Fig. 2 zusammengestellt. Der Temperatureinfluß ist vollständig reversibel, wenn man eine Fehlerquelle vermeidet: Die Metallteile des Kühlgefäßes müssen durch Ausglühen der Kupferteile im Wasserstoffstrom besonders gereinigt sein, anderenfalls entstehen bei hohen Temperaturen irreversible Veränderungen. Die Messungen zeigen bei beiden Kristallen einen sehr erheblichen Einfluß der Temperatur auf

Lage und Gestalt der Absorptionsbande. Sie machen den starken Einfluß der Temperatur auf Brechungsindex und Dispersion der Alkalihalogenide in sehr anschaulicher Weise verständlich. Es wird sich in Zukunft für einen festen Körper kaum ein noch einfacheres Beispiel finden lassen.

Die Lage der Bandenmaxima, gemessen in Voltmaß, verschiebt sich nahezu linear mit der Temperatur, man vergleiche die Fig. 3a und 3b.

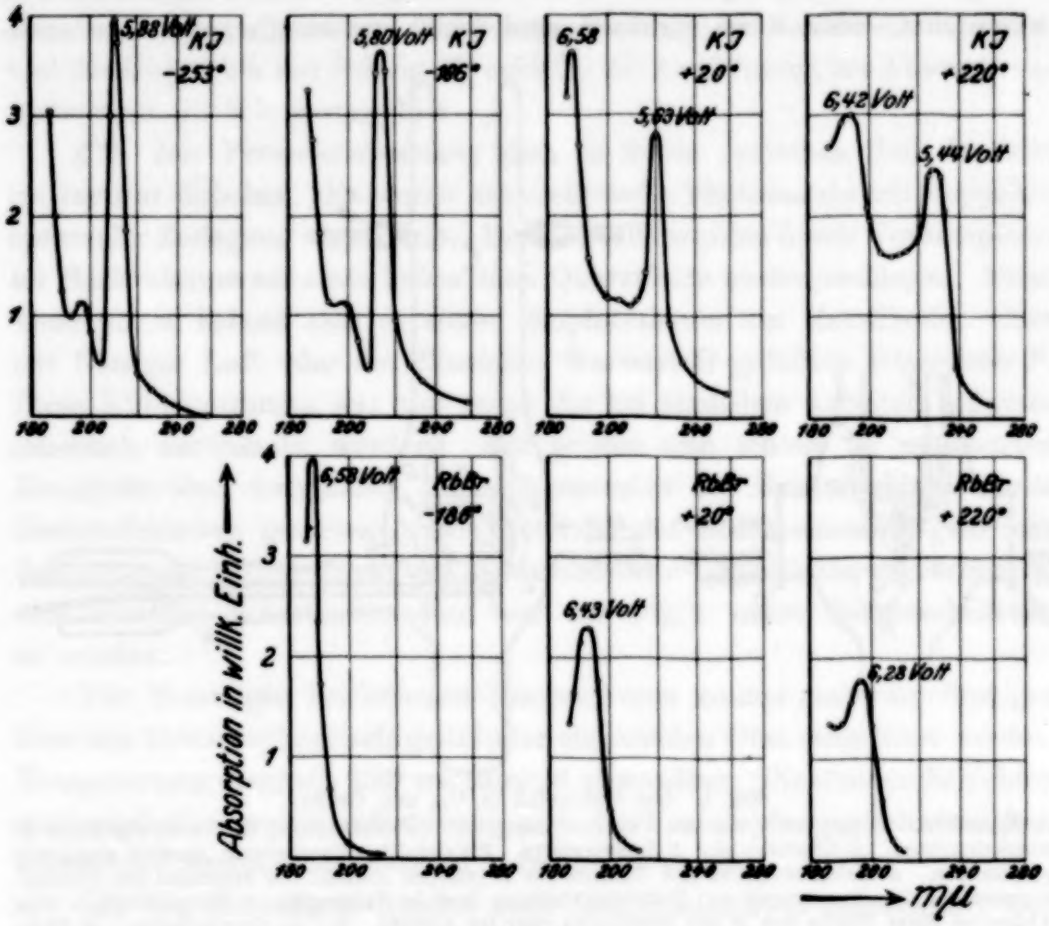


Fig. 2.
Die Absorptionsspektra von KJ- und RbBr-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen.

Eine entsprechende graphische Darstellung für die Abhängigkeit von Bandenhöhe und Temperatur kann noch nicht gegeben werden, da die einzelnen Banden sich bei höheren Temperaturen gegenseitig unterlagern.

Hilsch und Pohl* haben die Lage der ersten Absorptionsbande durch folgende Gleichung:

$$h\nu = E - J + 1{,}74\, e^2/r$$

* l. c.

mit guter Näherung darstellen können. In dieser Gleichung bedeuten E die Elektronenaffinität des Anions, J die Ionisierungsspannung des Kations, r die Gitterkonstante, das Glied $1{,}74\, e^2/r$ berücksichtigt die Gitterenergie des Kristalls. Diese muß sich mit der Temperatur des Kristalls

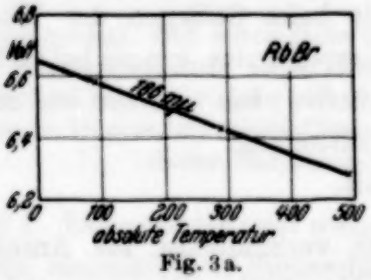


Fig. 3a.

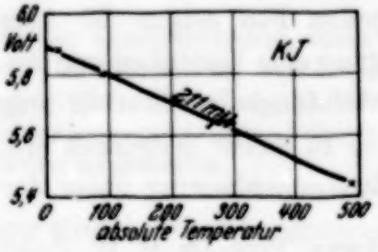


Fig. 3b.

Die Lage der ersten Absorptionsbande im Voltmaß bei verschiedenen Temperaturen. Nach linearer Extrapolation liegt beim absoluten Nullpunkt das erste Maximum des RbBr bei 186 mμ, des KJ bei 211 mμ.

verändern, weil r in erster Näherung linear von der Temperatur abhängt. Man gelangt so zu folgenden Zahlen:

Kristall	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und −185° C	Verschiebung der Bande zwischen + 20 und −185° C im Voltmaß	
		Berechnet	Beobachtet
Rb Br	$0{,}033 \cdot 10^{-3}$	0,043	0,17
K J	$0{,}040 \cdot 10^{-3}$	0,055	0,17

Die Messungen ergeben also rund viermal höhere Beträge der Verschiebung als die berechneten. Man kann also den Einfluß der Temperatur auf die Bandenlage nicht nur auf die Änderung der Gitterenergie durch thermische Kontraktion zurückführen.

Die Bandenschärfe gewinnt beim Übergang zur Temperatur der flüssigen Luft erheblich, der Fortschritt beim Übergang zu flüssigem Wasserstoff ist geringer. Hilsch und Pohl werden daher beim Aufsuchen weiterer Energiestufen im Schumanngebiet im allgemeinen unzureichend getrennte Banden schon in flüssiger Luft auflösen können.

Hilsch und Pohl hatten beim Kaliumjodid eine schwache Energiestufe bei etwas über 6 Volt durch einen Inversionspunkt angedeutet gefunden. Beim Übergang zu tiefen Temperaturen tritt diese Stufe in wachsender Schärfe hervor. Ihre Zuordnung ist noch ungewiß. Sie kann von der Anwesenheit fremder Ionen herrühren, die durch bevorzugte Verdampfung angereichert werden. Sie kann aber auch dem Kaliumjodid in einer anderen Gitterform angehören. Es ist durchaus nicht erwiesen, daß sämtliches Kaliumjodid in der dünnen Schicht dem kubisch flächen-

zentrierten Typ angehören. Dieser für die ganze Deutung der einzelnen Energiestufen wesentliche Punkt soll durch weitere, hier im Institut im Gange befindliche Arbeiten geklärt werden. Einstweilen möchte ich annehmen, daß reines, einheitliches Kaliumjodid bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt zwischen 6 und 6,4 Volt frei von Absorption ist. Auf jeden Fall zeigen die Alkalihalogenide beim Stillegen der Wärmebewegung eine Vereinfachung des Absorptionsspektrums, wie sie bei anderen Gitterbindungen auch nicht angenähert auftritt. Ich verweise auf meine nächste in dieser Zeitschrift erscheinende Mitteilung.

Zusammenfassung unter der Überschrift.

Herrn Prof. Dr. R. W. Pohl danke ich verbindlichst für Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit, und Herrn Ober-Regierungsrat Dr. W. Meissner für die freundliche Überlassung von flüssigem Wasserstoff aus dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Juli 1930.

Diamagnetismus der Metalle.

Von **L. Landau**, zurzeit in Cambridge (England).

(Eingegangen am 25. Juli 1930.)

Es wird gezeigt, daß schon freie Elektronen in der Quantentheorie, außer dem Spin-Paramagnetismus, einen von den Bahnen herrührenden, von Null verschiedenen Diamagnetismus haben, welcher in der Teilendlichkeit der Elektronenbahnen im Magnetfeld seinen Ursprung hat. Einige weitere mögliche Folgerungen dieser Bahnenendlichkeit werden angedeutet.

§ 1. Es wurde bis jetzt mehr oder weniger stillschweigend angenommen, daß die magnetischen Eigenschaften der Elektronen außer dem Spin ausschließlich von der Bindung der Elektronen in Atomen herrühren. Für freie Elektronen übernahm man für den Bahneffekt das klassische Nullresultat mit der Begründung, daß auch das Fermische Integral von der entsprechenden Hamiltonfunktion wie das Boltzmannsche vom magnetischen Felde unabhängig ist. Dabei wird aber eine Quantenerscheinung unberücksichtigt gelassen. Bei Vorhandensein eines Magnetfeldes wird nämlich die Elektronenbewegung in der zum Felde senkrechten Ebene finit. Das führt notwendigerweise zu einer Teildiskretheit (entsprechend der Bewegung in der genannten Ebene) der Eigenwerte des Systems, was, wie im folgenden gezeigt wird, zu einem von Null verschiedenen Bahnenmagnetismus Anlaß gibt.

Die Hamiltonfunktion eines freien Elektrons im Magnetfeld schreibt sich, wie bekannt, in der Form

$$E = \frac{m v_1^2}{2} + \frac{m v_2^2}{2} + \frac{m v_3^2}{2}, \tag{1}$$

wo

$$v_1 = \frac{1}{m}\left(p_1 - \frac{eH}{2c} y\right), \qquad v_2 = \frac{1}{m}\left(p_2 + \frac{eH}{2c} x\right), \qquad v_3 = \frac{1}{m} p_3, \tag{2}$$

die Geschwindigkeiten des Systems sind (H ist der Absolutwert des in die Richtung der z-Achse gerichteten Magnetfeldes). Die Bewegung in der Richtung des Feldes ist vom Felde und anderen Bewegungskomponenten unabhängig und kann abgesondert werden, indem man einfach p_3 gleich einer Konstanten setzt, was der Schrödingerfunktion

$$\psi(x, y, z) = f(x, y)\, e^{\frac{i}{h} p_3 z} \tag{3}$$

entspricht. Die Energiewerte des Systems werden sich dann als Summe zweier unabhängiger Glieder darstellen. Anstatt nun die entsprechende

Schrödingergleichung für die xy-Bewegung zu lösen, können wir zur Aufstellung der Energiewerte eine künstliche Methode benutzen, indem wir die Vertauschungsrelationen der Geschwindigkeitskomponenten v_1 und v_2 aufstellen. Aus (2) ergibt sich unmittelbar:

$$[v_1 v_2] = v_1 v_2 - v_2 v_1 = \frac{h}{i}\frac{eH}{cm^2}, \tag{4}$$

da bekanntermeise $[xy] = [p_1 p_2] = 0$, $[p_1 x] = [p_2 y] = h/i$ ist. Die Konstanz der rechten Seite von (4) erinnert an die gewöhnlichen p, q-Vertauschungsrelationen. Um zu diesem Falle überzugehen, können wir nun einen Augenblick die Koordinaten P und Q mittels

$$v_1 = \frac{P}{\sqrt{m}}, \quad v_2 = \frac{eH}{cm\sqrt{m}}Q \tag{5}$$

einführen. Die Vertauschungsrelation geht dann in die gewöhnliche $[PQ] = h/i$ über. Was die Energie betrifft, so schreibt sie sich nun in der Form

$$E = \frac{P^2 + \left(\frac{eH}{mc}\right)^2 Q^2}{2}. \tag{6}$$

Das ist aber nichts anderes als die Hamiltonfunktion eines linearen Oszillators mit der Masse m und der Frequenz $\omega = eH/mc$. Die Eigenwerte eines solchen Systems sind, wie bekannt, gleich

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{eh}{mc}H, \tag{7}$$

wo n alle positiven ganzzahligen Werte annehmen kann. Zusammen mit der z-Bewegung ergibt das

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{eh}{mc}H + \frac{p_z}{2m}, \tag{8}$$

als Eigenwerte der Translationsbewegung des Elektrons.

In einfacher Weise können auch die Eigenfunktionen bestimmt werden. Zu diesem Zwecke eliminieren wir aus den Geschwindigkeitsoperatoren (und somit auch aus dem Energieoperator) eine der Koordinaten, beispielsweise y, indem wir

$$\psi = e^{-\frac{ieH}{2hc}xy}\chi \tag{9}$$

setzen. Das ergibt

$$\left.\begin{aligned} v_1\psi &= \frac{h}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{eH}{2c}y\psi = e^{-\frac{ieH}{2hc}xy}\left(\frac{h}{i}\frac{\partial\chi}{\partial x} - \frac{eH}{c}y\chi\right), \\ v_2\psi &= \frac{h}{i}\frac{\partial\psi}{\partial y} + \frac{eH}{2c}x\psi = e^{-\frac{ieH}{2hc}xy}\frac{h}{i}\frac{\partial\chi}{\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dementsprechend schreibt sich die Schrödingergleichung:

$$\left\{\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}-\frac{eH}{hc}y\right)^2-2mE\right\}\chi=0. \tag{11}$$

Diese Gleichung enthält x nicht explizite; somit können ihre Lösungen in der exponentiellen Form

$$\chi = e^{\frac{i}{h}\sigma x}\varphi(y) \tag{12}$$

geschrieben werden, wobei σ eine Konstante ist und φ nicht mehr von x abhängt. Einsetzen von (12) in (11) ergibt ohne weiteres für φ eine Oszillatorgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2}+\frac{2m}{h^2}\left[E-\frac{m}{2}\left(\frac{eH}{mc}\right)^2\left(y-\frac{c}{eH}\sigma\right)^2\right]\varphi=0, \tag{13}$$

was auch nach dem Vorhergehenden wohl zu erwarten war. Der „Ruhepunkt" dieses Oszillators befindet sich im Punkt $\eta = c\sigma/eH$. Somit erhalten wir endgültig für die vollständige Eigenfunktion des Systems

$$\psi = e^{\frac{i}{h}\left(p_3 z+\sigma x-\frac{eH}{2c}xy\right)}\varphi_n\left[\sqrt{\frac{eH}{hc}}\left(y-\frac{c}{eH}\sigma\right)\right], \tag{14}$$

wobei φ_n die Eigenfunktionen der Gleichung

$$\frac{d^2\varphi_n}{du^2}+(2n+1-u^2)\varphi_n=0 \tag{15}$$

bezeichnet.

Die Größe σ geht in die Eigenwerte nicht ein. Da sie beliebige Werte annehmen kann, so ist unser Problem noch in kontinuierlicher Weise entartet. Um die Dichte der Eigenwerte zu bestimmen, ersetzen wir, wie üblich, den unendlichen Raum durch ein endliches Gefäß mit den Lineardimensionen A, B und C in den x-, y- und z-Richtungen. In der z-Richtung ist die Zahl der möglichen p_3-Werte im Intervall Δp, wie bekannt, gleich

$$R_{\Delta p}=\frac{C}{2\pi h}\Delta p. \tag{16}$$

In ganz analoger Weise erhalten wir für die x-Richtung

$$R_{\Delta\sigma}=\frac{A}{2\pi h}\Delta\sigma. \tag{17}$$

In der y-Richtung müssen wir fordern, daß die Bahn im Kasten immer in genügender Entfernung von den Wänden liegt. Dann brauchen wir wegen des schnellen Abklingens von φ_n mit der Entfernung den Einfluß der „y"-Wände nicht zu berücksichtigen. Da die Zahl der an die Wände stoßenden Bahnen bei genügend großen Gefäßen evidenterweise als klein

betrachtet werden kann, so können wir annehmen, daß diese Forderung uns praktisch alle existierenden Bahnen ergibt. Wegen der großen Gefäßdimensionen können wir dabei auch den Radius der Bahn vernachlässigen und einfach schreiben:

$$0 < \frac{c}{eH}\sigma < B$$

oder

$$0 < \sigma < \frac{eB}{c}H. \tag{18}$$

Wollen wir nun die gesamte Zahl der der gegebenen nicht entarteten Quantenzahl n entsprechenden Eigenwerte erhalten, so haben wir in (17) $\Delta\sigma = \frac{eB}{c}H$ einzusetzen. Das ergibt

$$R_n = \frac{eH}{2\pi\hbar c}AB = \frac{eH}{2\pi\hbar c}S,$$

wo S die Fläche der Kastenseite ist. Zusammen haben wir

$$R_{\Delta p,\,n} = R_{\Delta p}R_n = \frac{eH}{4\pi^2\hbar^2 c}V\Delta p, \tag{19}$$

also, wie zu erwarten war, dem Volumen proportional. Wie leicht nachzurechnen ist, geht (19) beim Grenzübergang $H \longrightarrow 0$ in die gewöhnliche Eigenwerteverteilung der freien Bewegung über. Mit dem Spin zusammen haben wir:

$$E' = E \pm \frac{e\hbar}{2mc}H, \tag{20}$$

das heißt

$$E = \frac{e\hbar H}{mc}n + \frac{p_3^2}{2m}, \tag{21}$$

wobei jedem $n > 0$ die doppelte Entartung

$$R_{n,\,\Delta p} = \frac{eH}{2\pi^2\hbar^2 c}V\Delta p \tag{22a}$$

entspricht, und bei $n = 0$

$$R_{0,\,\Delta p} = \frac{eH}{4\pi^2\hbar^2 c}V\Delta p \tag{22b}$$

ist.

§ 2. Um die magnetischen Eigenschaften des Körpers zu erhalten, brauchen wir, wie bekannt, nur die Summe

$$\Omega = -kT\sum \lg\left(1 + e^{\frac{\omega - E}{kT}}\right) \tag{23}$$

über alle Energiewerte zu ermitteln. ω bezeichnet dabei das sogenannte chemische Potential. Die Teilchenzahl N ist mit ω durch die Beziehung

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \omega}, \tag{24}$$

und das magnetische Moment durch

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial H} \tag{25}$$

verknüpft.

In unserem Falle haben wir einen kontinuierlichen und einen diskreten Parameter, so daß die Summe (23) sich als Summe von Integralen darstellen läßt. Dabei werden wir, um die Effekte klarer zu trennen, von den Bahnenenergien (8) ausgehen und den Spin zunächst nur in der Multiplizität berücksichtigen. Setzen wir

$$\frac{eH}{\hbar mc} = \mu, \tag{26}$$

so ist

$$\Omega = -kT \sum_{n=0}^{\infty} \int \lg\left[1 + e^{\frac{\omega - (n+\frac{1}{2})\mu H}{kT} - \frac{p_3^2}{2mkT}}\right] \frac{eH}{2\pi^2 \hbar^2 c} V \, dp_3. \tag{27}$$

Bezeichnen wir nun der Kürze wegen

$$-kT \int \lg\left(1 + e^{\frac{\omega}{kT} - \frac{p_3^2}{2mkT}}\right) \frac{m}{2\pi^2 \hbar} dp_3 = f(\omega), \tag{28}$$

so nimmt Ω die Form

$$\Omega = \mu H \sum_{0}^{\infty} f[\omega - (n + \tfrac{1}{2})\mu H] \tag{29}$$

an. Zur Ermittlung dieser Summe können wir die bekannte Reihenentwicklung

$$\sum_{a}^{b} f(x + \tfrac{1}{2}) = \int_{a}^{b} f(x)\, dx - \tfrac{1}{24} |f'(x)|_a^b \cdots \tag{30}$$

anwenden. Ihre Zulässigkeit fordert im allgemeinen

$$\frac{f_{x+1} - f_x}{f_x} \ll 1. \tag{31}$$

In unserem Falle entspricht das, wie leicht einzusehen ist,

$$\mu H \ll kT. \tag{32}$$

Diese Bedingung ist bei sehr niedrigen Temperaturen und in starken Feldern nicht mehr erfüllt. Dieser letzte Fall würde deswegen zu einer kompli-

zierten, nicht mehr linearen Abhängigkeit des magnetischen Momentes von H führen, welche eine sehr starke Periodizität im Felde haben würde. Wegen dieser Periodizität dürfte es aber kaum möglich sein, diese Erscheinung experimentell zu beobachten, da wegen der Inhomogenität des vorhandenen Feldes immer eine Mittelung auftreten wird. Mitteln wir aber die Reihe (29) über ein Intervall ΔH, so wird die Bedingung (31) wieder erfüllt, wenn im „gefährlichen" Teil neben $\omega - (n + \frac{1}{2})\mu H = 0$ die Änderung des Arguments wesentlich größer als die Differenz zweier einander folgender Argumente wird, d. h.

$$n\mu\Delta H \geqslant \mu H,$$

$$\omega\frac{\Delta H}{H} \geqslant \mu H,$$

woraus

$$\frac{\Delta H}{H} \geqslant \frac{\mu H}{\omega}. \tag{33}$$

Sogar bei den stärksten jetzt möglichen Feldern ($H = 3 \cdot 10^5$ Gauß) ergibt die rechte Seite bei $\omega = 3$ Volt nur 0,1%.

Wenden wir nur die Summationsformel (30) explizite an, so ergibt sich:

$$\Omega = \mu H \int_0^\infty f(\omega - n\mu H)\,dn + \frac{1}{24}\mu^2 H^2 \left|\frac{\partial f(\omega - n\mu H)}{\partial \omega}\right|_0^\infty$$

$$= \int_{-\infty}^{\omega} f(x)\,dx - \frac{\mu^2 H^2}{24}\frac{\partial}{\partial \omega} f(\omega) \tag{34}$$

[$f(\infty) = 0$]. Das erste Glied dieser Summe hängt vom Magnetfeld nicht ab. Es stellt den Wert der Summe im feldfreien Zustande dar, so daß wir an Stelle von (34)

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{\mu^2 H^2}{24}\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2}$$

schreiben können. Daraus folgt:

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial n} = \frac{\mu^2}{12}\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2} H. \tag{35}$$

Setzten wir nun:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \omega} = -N, \quad \omega = \frac{\partial F}{\partial N},$$

wo $F = \Omega - \omega\dfrac{\partial \Omega}{\partial \omega}$ die freie Energie des Systems ist, so geht (35) über in

$$M = -\frac{\mu^2 H}{12\dfrac{\partial \omega}{\partial N}} = -\frac{\mu^2 H}{12\dfrac{\partial^2 F}{\partial N^2}}. \tag{36}$$

Wir haben also wirklich einen Diamagnetismus, welcher exakt gleich einem Drittel des Paulischen* Spinparamagnetismus ist, für welchen wir bekanntermeise

$$\Omega = \frac{1}{2}\,\Omega_0\left(\omega + \frac{\mu H}{2}\right) + \frac{1}{2}\,\Omega_0\left(\omega - \frac{\mu H}{2}\right) = \Omega_0 + \frac{\mu^2 H^2}{8}\,\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2} + \cdots \qquad (37)$$

haben. Insgesamt sind also freie Elektronen doch paramagnetisch.

Befinden sich die Elektronen im periodischen Felde eines Gitters, so kann bekanntlich** ihre Bewegung in gewissem Sinne doch als frei betrachtet werden. Der prinzipielle Charakter der Wirkung des Magnetfeldes bleibt deswegen ungeändert, obgleich die obige Rechnung natürlich nicht mehr quantitativ anwendbar ist. Insbesondere ändert sich das Verhältnis vom Para- und Diamagnetismus, und es ist wohl möglich, daß in gewissen Fällen das letzte auch das erste übertreffen kann, so daß wir eine diamagnetische Substanz wie Wismut erhalten. Das ist aber wohl nur bei stärkerem Gittereinfluß möglich, so daß eine quantitative Theorie dieser Erscheinung kaum möglich sein dürfte. Ein anderer Einfluß der Wechselwirkung besteht darin, daß der Diamagnetismus seine Symmetrie verliert und nunmehr in verschiedener Richtung verschieden wird, eine Eigenschaft, die diese Art des Diamagnetismus vom gewöhnlichen Atomdiamagnetismus sowie vom notwendig symmetrischen Spinparamagnetismus unterscheidet.

Eine analoge Erscheinung kann auch bei nicht leitenden Substanzen, und zwar *paramagnetischen* stattfinden, wo wir ja auch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum haben. Auch hier bekommen wir diskrete Eigenwerte im Magnetfeld und infolgedessen einen Diamagnetismus. Dieser Diamagnetismus ist zwar klein gegen den vorhandenen Paramagnetismus, unterscheidet sich aber von ihm durch seine Asymmetrie, so daß er vielleicht den Hauptgrund (ein anderer Grund ist die sogenannte magnetische oder relativistische Wechselwirkung der Spins miteinander) der beobachteten Asymmetrie in paramagnetischen Kristallen bildet. Es ist deswegen von Interesse, die Größenordnung des Effekts abzuschätzen. Das geschieht am einfachsten aus Dimensionsgründen. Die Suszeptibilität ist erstens proportional mit $(e/c)^2$, da die Wirkung des Magnetfeldes immer durch eH/c eingeführt wird. Die Elektronenmasse m tritt in diesem Falle in die Rechnungen nicht explizite ein. Ihre Rolle spielt sie in dem Austauschintegral, welches die Austauscherscheinungen im Gitter charakterisiert.

---

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.
** F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928.

Außerdem können nur noch h und die Dichte N/V eintreten. Das führt eindeutig zum Ausdruck

$$\chi \sim \frac{e^2}{h^2 c^2}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} J. \tag{38}$$

Das Austauschintegral J bestimmt, wie bekannt, die Curietemperatur, wobei $k\Theta$ von der Größenordnung J ist, so daß wir an Stelle von (38)

$$\chi \sim \frac{e^2}{h^2 c^2}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} k\Theta \tag{39}$$

schreiben können.

Ganz anders gestalten sich die Erscheinungen, wenn die äußeren Einwirkungen nicht periodischer Natur sind. Solche Einwirkungen zerstören die Richtungsentartung der Bewegung und somit, wenn sie nicht als klein angenommen werden können, die Möglichkeit eines Einflusses des Feldes der untersuchten Art. Dazu genügt, daß die diesen Einflüssen entsprechende „freie Weglänge" klein wird gegen den Durchmesser der Elektronenbahnen im Magnetfeld. Da dieser Durchmesser in gewöhnlichen Feldern von der Größenordnung eines Zehntelmillimeters ist, so können dazu schon sehr kleine Verunreinigungen oder sogar das Zerpulvern der Substanz genügen. Solche Änderungen der Suszeptibilität sind bei Wismut und für den ersten Fall bei einer ganzen Reihe von Substanzen nachgewiesen worden. Es wäre von großem Interesse, in diesen Fällen eine Änderung der Suszeptibilität mit dem Felde beobachten zu können, welche nach der angeführten Theorie beim Übergang von $r_H \gg \lambda$ (r_H Radius der Kreisbahn im Magnetfeld, λ die freie Weglänge bzw. Dimensionen der Kristalle) zu $r_H \ll \lambda$ stattfinden müßte.

Zum Schluß möchte ich noch die Vermutung aufstellen, daß die untersuchte Erscheinung auch den Kapitzaeffekt der linearen Widerstandsänderungen im Magnetfeld erklären dürfte. Für die Zulässigkeit der vorausgesetzten Näherung freier Elektronen im Magnetfeld ist dabei nicht notwendig, das r_H kleiner als die dem Gitter entsprechende freie Weglänge ist (was bei gewöhnlichen Temperaturen unmöglich wäre), weil die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen außer der Impulsabgabe auch Energieabgabe hervorruft. Es ist aber nach der vorhergehenden Bemerkung wohl notwendig, daß r_H wesentlich kleiner als die freie Weglänge der Gitterstörungen wird, was nach kurzen Rechnungen zur Beziehung

$$H \gg ec\frac{N}{V}R \tag{40}$$

führt, wo R den spezifischen Restwiderstand (in elektrostatischen Einheiten) des betreffenden Kristalls bezeichnet. Ist die Beziehung (40) nicht erfüllt,

so ist die betrachtete Methode nicht anwendbar und man kann wohl einsehen, daß alle Einwirkungen des Feldes unbedingt quadratisch werden müssen. Das Feld (40) steht in gutem Einklang mit dem kritischen Felde der Kapitzaschen Versuche, was wohl als eine Stütze der Theorie angesehen werden könnte. Eine quantitative Ausbildung der Theorie ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn P. Kapitza für Diskussionen über Ergebnisse der Versuche und Mitteilung einiger noch nicht veröffentlichter Daten herzlichst danken.

Cambridge, Cavendish Laboratory, Mai 1930.

Anwendung der Integralgleichungen auf Beugung und Eigenschwingungen in der elektromagnetischen Lichttheorie.

Von **W. Sternberg** in Breslau.

(Eingegangen am 29. Juli 1930.)

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem der Beugung elektromagnetischer Wellen an einem unendlich langen Zylinder, dessen Querschnitt eine beliebige Form hat, unter Berücksichtigung der Materialkonstanten gelöst. In einer Arbeit, die in den Math. Ann. erscheint, sind die mathematischen Grundlagen der neuen von mir angewandten Methode entwickelt, und zwar sowohl für die Beugungsaufgabe, wie für das Problem der Eigenschwingungen. Unter Benutzung der Resultate der letztgenannten Arbeit gebe ich in der vorliegenden numerisch brauchbare Näherungslösungen an.

§ 1. Das Problem und seine allgemeine Lösung. In einer Arbeit, die gleichzeitig mit der vorliegenden in den Math. Annalen veröffentlicht und auf die hiermit verwiesen wird, habe ich Beugungserscheinungen und Eigenschwingungen der elektromagnetischen Lichttheorie mit der Methode der Integralgleichungen untersucht.

In erster Linie handelt es sich in dieser Arbeit um die Beugung einer im Vakuum einfallenden Welle an einem Körper, dessen Materialkonstanten ε (Dielektrizitätskonstante) und σ (Leitfähigkeit) bekannte endliche Werte haben. Der beugende Körper wird als ein Zylinder angenommen, welcher in Richtung der Z-Achse unendlich ausgedehnt ist. Fügt man noch die Voraussetzung hinzu, daß die einfallende Schwingung von der z-Koordinate unabhängig ist, so erreicht man dasselbe auch für die gesuchte resultierende Schwingung. Der ganze Vorgang spielt sich dann in jeder auf der Z-Achse senkrecht stehenden Ebene, d. h. in jeder Querschnittsebene des Zylinders, in gleicher Weise ab. Unter den obigen Voraussetzungen ist also das Beugungsproblem ein ebenes Problem, und sämtliche Vektorkomponenten sind von z unabhängig.

Weiter ist in der zitierten Arbeit angenommen, daß die gegebene einfallende Welle ungedämpft und zeitlich periodisch mit der Frequenz n ist. Sind also $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ der elektrische bzw. der magnetische Vektor der einfallenden Welle und haben $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die analoge Bedeutung für die resultierende Welle, so kann man setzen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \mathfrak{Re}\,(A\,e^{int}), \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{Re}\,(B\,e^{int}), \\ \mathfrak{E} &= \mathfrak{Re}\,(E\,e^{int}), \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{Re}\,(H\,e^{int}). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{Re}\,(g)$ immer den reellen Teil von g.

Bezeichnet man die Komponenten der von der Zeit t unabhängigen Vektoren E, H, A, B mit $E_x, E_y, E_z, \ldots$, so ergibt sich aus den Maxwellschen Gleichungen, daß es genügt, E_z und H_z zu bestimmen; denn unter Berücksichtigung der Voraussetzung, daß die Vektorkomponenten z nicht enthalten, kann man E_x, E_y, H_x, H_y, durch bloße Differentiation berechnen, wenn man H_z und E_z bereits kennt.

Der Querschnitt des beugenden Zylinders sei von der Kurve C begrenzt und werde mit T_i (Innengebiet), das Äußere von C werde mit T_a (Außengebiet) bezeichnet.

Bekanntlich genügen nun E_z und H_z der Schwingungsgleichung

$$\left.\begin{aligned} \Delta U + k^2 U &= 0, \\ \left[\Delta U \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right], & \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wobei

$$k^2 = \frac{n^2 \varepsilon - i n \sigma}{c^2} \tag{3}$$

(c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum)

die Schwingungskonstante ist.

Im Vakuum T_a hat man:

$$k = k_a = \frac{n}{c},$$

da $\varepsilon = 1$ und $\sigma = 0$ ist.

In T_i aber müssen für ε und σ die Konstanten des Zylindermaterials eingesetzt werden. Daher hat in T_i

$$k = k_i$$

einen anderen Wert wie k_a. Mithin genügen die Vektorkomponenten in T_i und T_a verschiedenen Differentialgleichungen.

Die Schwingungskonstante k_i wird komplex, wenn der Zylinder ein Leiter ($\sigma > 0$) ist, dagegen reell, wenn er ein reines Dielektrikum ($\sigma = 0$) ist.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß wir nicht den leichter zu behandelnden Fall eines vollkommenen Leiters ($\sigma = \infty$) untersuchen, sondern immer endliche Leitfähigkeit voraussetzen, so daß die Materialkonstanten berücksichtigt werden. Insbesondere ist der Fall eines reinen Dielektrikums in unserer Untersuchung enthalten.

Unter Berücksichtigung der Maxwellschen Grenzbedingungen, nach denen beim Durchgang durch die Grenzlinie C

$$E_z \text{ und } \frac{\partial E_z}{\partial n} \text{ (Normalableitung)}, \tag{4}$$

sowie

$$H_z \text{ und } \frac{1}{k^2} \cdot \frac{\partial H_z}{\partial n} \tag{5}$$

stetig sein müssen, habe ich nun in der oben genannten Arbeit für E_z und H_z die folgenden Integralgleichungen gewonnen:

$$E_z(P) = (k_i^2 - k_a^2) \iint_{T_i} G(P,Q)\, E_z(Q)\, d\sigma + A_z(P) \tag{6}$$

und

$$\frac{H_z(P)}{k^2} = \frac{k_i^2 - k_a^2}{k_i^2} \iint_{T_i} G(P,Q)\, H_z(Q)\, d\sigma + \left(\frac{1}{k_i^2} - \frac{1}{k_a^2}\right) \int_C \frac{\partial G}{\partial n}(P,s)\, H_z(s)\, ds + B_z(P). \tag{7}$$

Der Kern ist

$$G(P,Q) = \frac{H_0^{(2)}(k_a \cdot r_{PQ})}{2\pi}, \tag{8}$$

wo $H_0^{(2)}$ die Hankelsche Funktion nullter Ordnung zweiter Art und r_{PQ} die Entfernung der Punkte P (Aufpunkt) und Q (Integrationspunkt) bedeutet. In dem über C erstreckten Randintegral ist der Integrationspunkt mit s, das Linienelement mit ds bezeichnet.

Ferner wird die in (7) auf der linken Seite auftretende Größe k^2 (ohne Index) folgendermaßen definiert. Es ist

$$\frac{1}{k^2} = \begin{cases} \dfrac{1}{k_i^2}, & \text{wenn } P \text{ in } T_i \text{ liegt,} \\ \dfrac{1}{k_a^2}, & \text{„ } P \text{ „ } T_a \text{ „ ,} \\ \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{k_i^2} + \dfrac{1}{k_a^2}\right), & \text{wenn } P \text{ auf } C \text{ liegt.} \end{cases} \tag{9}$$

Man kann k^2 als eine unstetige, stückweise konstante Funktion des Aufpunktes P ansehen.

Die obigen Integralgleichungen (6) und (7) sind inhomogen, weil die Beugung zum Typus der erzwungenen Schwingungen gehört.

Sie besitzen eine eindeutig bestimmte Lösung, weil die zugehörige homogene Gleichung für reelles n keine Lösungen hat.

Diese Lösung E_z bzw. H_z ist identisch mit der Lösung des Beugungsproblems.

Alle diese Sätze sind in der zitierten Arbeit bewiesen.

So genügt z. B. die Lösung E_z von (6) in T_i der Differentialgleichung $\Delta E_z + k_i^2 E_z = 0$, in T_a der Gleichung $\Delta E_z + k_a^2 E_z = 0$, erfüllt die

Maxwellschen Grenzbedingungen (4) und reduziert sich, wie es sein muß, auf A_z, wenn T_i auf Null zusammenschrumpft, d. h., wenn man den Zylinder wegnimmt. Schließlich stellt $E_z - A_z$, d. h. die Abweichung der resultierenden Welle von der einfallenden oder auch die durch den Zylinder hervorgerufene Störung, in genügender Entfernung des Punktes P vom Zylinder eine divergente Welle dar, weil eben gerade die Funktion $H_0^{(2)}$ als Kern der Integralgleichung genommen wird. Sie ist die einzige „Grundlösung" der Schwingungsgleichung (auch Lösung der Besselschen Differentialgleichung), welche divergente Wellen liefert, was aus den asymptotischen Eigenschaften der Hankelschen Funktion leicht gefolgert werden kann.

Für die Eigenschwingungen haben sich in der genannten Arbeit die den Gleichungen (6) und (7) zugehörigen homogenen Gleichungen ergeben, also

$$E_z(P) = (k_i^2 - k_a^2) \int\int_{T_i} G(P,Q)\, E_z(Q)\, d\sigma \tag{10}$$

und

$$\frac{H_z(P)}{k^2} = \frac{k_i^2 - k_a^2}{k_i^2} \int\int_{T_i} G(P,Q)\, H_z(Q)\, d\sigma + \left(\frac{1}{k_i^2} - \frac{1}{k_a^2}\right) \int_C \frac{\partial G}{\partial n}(P,s)\, H_z(s)\, ds. \tag{11}$$

Sie entstehen aus den inhomogenen Gleichungen, indem man A_z bzw. B_z identisch gleich Null setzt.

Beim Problem der Eigenschwingungen ist die Zahl n nicht gegeben, sondern es werden gerade diejenigen Zahlen n gesucht, für welche Eigenschwingungen möglich sind, oder, was nach unseren Ergebnissen auf dasselbe hinauskommt, für welche die homogene Gleichung (10) bzw. (11) Lösungen besitzt.

Diese Zahlen n sind die Wurzeln transzendenter Gleichungen, die ich auf Grund der Fredholmschen Theorie der Integralgleichungen aufgestellt habe. Sie sind alle komplex

$$n = \mu + \nu i$$

mit positivem ν, da die Eigenschwingungen wegen des Energieprinzips gedämpft sein müssen.

Kehren wir zum Beugungsproblem zurück, so handelt es sich um die Lösungen der inhomogenen Gleichungen (6) und (7). Wir wollen uns insbesondere mit (6) beschäftigen.

Die Lösung ergibt sich nach Fredholm als Quotient zweier ständig konvergenter Potenzreihen von $k_i^2 - k_a^2$. Diese Reihen sind aber zur

numerischen Rechnung wenig geeignet. Wir brauchen daher eine andere Form der Lösung.

Ich werde die Neumannsche Lösung benutzen, die unter gewissen physikalisch realisierbaren Bedingungen gültig ist, dann eine Näherungslösung angeben und diese Näherungslösung auf den Fall des Kreiszylinders und schließlich auch eines beliebig geformten (z. B. eines elliptischen oder eines rechteckigen) Zylinders anwenden.

Es sei noch bemerkt, daß auch der Fall mehrerer Zylinder (statt eines einzigen) unserer Methode ohne weiteres zugänglich ist. Die Integralgleichungen (6) und (7) bleiben völlig ungeändert. Man muß bloß unter T_i die Gesamtheit der — nicht zusammenhängenden — Querschnittsflächen und unter C die Gesamtheit ihrer Begrenzungen verstehen. Die einzelnen Zylinder dürfen sogar aus verschiedenem Material bestehen. Es darf auch ein Zylinder vorliegen, der aus zwei Hälften verschiedenen Materials besteht.

§ 2. Die Näherungslösung der Integralgleichung. Die Neumannsche Lösung der Integralgleichung (6) hat die Form

$$\left.\begin{aligned} E_z(P) \;=\; & A_z(P) + (k_i^2 - k_a^2)\int\limits_{T_i}\int G(P,Q)\,A_z(Q)\,d\sigma \\ & + (k_i^2 - k_a^2)^2 \int\limits_{T_i}\int G^{(2)}(P,Q)\,A_z(Q)\,d\sigma \\ & + \cdots (k_i^2 - k_a^2)^m \int\limits_{T_i}\int G^{(m)}(P,Q)\,A_z(Q)\,d\sigma + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Dabei sind $G^{(2)}(P,Q), \ldots G^{(m)}(P,Q), \ldots$ die iterierten Kerne, welche bekanntlich durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} G^{(2)}(P,Q) \;&=\; \int\limits_{T_i}\int G(P,Q_1)\,G(Q_1,Q)\,d\sigma_{Q_1}, \\ &\vdots \\ G^{(m)}(P,Q) \;&=\; \int\limits_{T_i}\int G(P,Q_1)\,G^{(m-1)}(Q_1,Q)\,d\sigma_{Q_1} \\ &\vdots \end{aligned}$$

definiert werden.

Der Aufpunkt P darf in (12) sowohl in T_i wie auch in T_a variieren. Die Neumannsche Lösung gilt im Gegensatz zur Fredholmschen nicht ständig, sondern nur für genügend kleine Werte von $|k_i^2 - k_a^2|$. Und zwar ist für die Gültigkeit der Lösung die Bedingung

$$|k_i^2 - k_a^2| < |\lambda_1| \tag{13}$$

notwendig und hinreichend, wobei λ_1 den ersten, d. h. den dem Betrage nach kleinsten Eigenwert des Kernes $G(P,Q)$ bedeutet. Hierbei ist zu

beachten, daß die Eigenwerte λ vom Gebiet T_i abhängig sind. Unterwirft man nämlich das Integrationsgebiet T_i einer Ähnlichkeitstransformation, wobei alle linearen Dimensionen etwa im Verhältnis $1/q$, der Flächeninhalt also im Verhältnis $1/q^2$ verkleinert wird, so werden alle Eigenwerte im Verhältnis $q^2/1$ vergrößert. Das Produkt aus Eigenwert und Flächeninhalt ist demnach invariant gegenüber einer Ähnlichkeitstransformation.

Wir machen nun den Schwerpunkt des Gebiets T_i zum Koordinatenursprung. Bedeutet R den größten Radiusvektor eines Punktes Q von T_i, so kann man durch genügende Verkleinerung von R immer erreichen, daß $|\lambda_1| > |k_i^2 - k_a^2|$ wird, daß also (13) erfüllt ist. Nach dem Gesagten kommt es darauf an, daß das Produkt

$$|k_i^2 - k_a^2| R^2 \tag{14}$$

klein gegen 1 ist.

Dann ist die Neumannsche Lösung (12) richtig. Ist dieses Produkt eine sehr kleine Zahl, etwa von der Größenordnung $1/10^2$, so kann man die Reihe in (12) bereits beim zweiten Gliede abbrechen und erhält die Näherungslösung:

$$E_z(P) \sim A_z(P) + (k_i^2 - k_a^2) \int\int_{T_i} G(P,Q) A_z(Q) \, d\sigma. \tag{15}$$

Das dritte Glied

$$(k_i^2 - k_a^2)^2 \int\int_{T_i} G^{(2)}(P,Q) A_z(Q) \, d\sigma$$

ist dann schon von der Ordnung $1/10^4$.

Wie man sieht, läuft das Näherungsverfahren darauf hinaus, daß man in der Integralgleichung (6) die gesuchte resultierende Schwingung unter dem Integral durch die bekannte einfallende Schwingung A_z ersetzt.

Ist $|k_i^2 - k_a^2| R^2$ bloß von der Ordnung 1/10, so wird man noch das dritte Glied in (12) berücksichtigen, aber das vierte und die folgenden vernachlässigen.

Die Näherungslösung ist ebenso wie die ganze bisherige Untersuchung für jede beliebige Form des Zylinderquerschnitts gültig, wenn nur R genügend klein ist. Darin zeigt sich die Überlegenheit der hier angewandten Methode über die bisher bekannte und benutzte Methode der krummlinigen Koordinaten (vgl. z. B. Enz. d. math. Wiss., Bd. V, „Physik", Artikel 24).

Die Bedingung (14), zu der wir jetzt zurückkehren, wird praktisch durch Herstellung von Zylindern mit kleinem Querschnitt leicht zu realisieren sein, wenn k_i^2 und k_a^2 nicht zu groß sind. Dies erfordert, daß die Frequenz n mäßig groß ist, daß man es also mit elektrischen Wellen im engeren Sinne, nicht mit optischen Wellen zu tun hat. Ferner ist nötig,

daß σ nicht zu groß ist, was insbesondere beim dielektrischen Zylinder ($\sigma = 0$) zutrifft.

Beim dielektrischen Zylinder reduziert sich die Bedingung (14) darauf, daß

$$n^2/c^2\,(1-\varepsilon)\,R^2$$

oder schließlich

$$\frac{n}{c}\,R$$

klein gegen 1 ist, da man ja $k_i = \frac{n\sqrt{\varepsilon}}{c}$ hat. Berücksichtigt man die Relation $\frac{n}{c} = \frac{2\pi}{l}$, wo l die Wellenlänge bedeutet, so ergibt sich, daß R klein gegen die Wellenlänge sein muß. Dies wollen wir im folgenden voraussetzen und können die Näherungslösung (15) benutzen, die eventuell noch durch das dritte Glied von (12) zu ergänzen ist.

*§ 3. Der Kreiszylinder**. Der Querschnitt T_i des Zylinders sei ein Kreis. Der Kreismittelpunkt wird zum Koordinatenursprung gemacht. Der Radius des Kreises ist R.

Variiert der Aufpunkt P im Außengebiet T_a, so erhält man, indem man auf $G(P,Q) = H_0^{(2)}(k_a r_{PQ})/2\pi$ das Additionstheorem der Hankelschen Funktionen** anwendet, eine Reihenentwicklung für G und damit auch für E_z. Nach dem Additionstheorem ist, wenn r und φ die Polarkoordianten von P, ϱ und ψ die von Q bezeichnen und $r > \varrho$ vorausgesetzt wird (diese Voraussetzung ist hier erfüllt, weil P in T_a variieren soll):

$$H_0^{(2)}(k_a r_{PQ}) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m H_m^{(2)}(k_a r)\, J_m(k_a \varrho)\cos m(\varphi - \psi). \qquad (16)$$

Dabei ist

$$\varepsilon_m = \begin{cases} 1 \text{ für } m = 0, \\ 2 \text{ für } m = 1, 2, \cdots, \end{cases}$$

---

* Die Beugung am Kreiszylinder ist hauptsächlich in folgenden Arbeiten behandelt worden: W. Seitz, Ann. d. Phys. **16**, 746, 1905; **19**, 554, 1906; **21**, 1013, 1906. Hier ist statt der Hankelschen die Neumannsche Zylinderfunktion genommen. Dies Versehen ist aber später berichtigt worden. W. v. Ignatowsky, Ann. d. Phys. **18**, 495, 1905; **23**, 875, 905, 1907; Cl. Schaefer, Sitzungsber. der Berl. Akad. 1909, S. 326; ferner insbesondere Ann. d. Phys. **31**, 455, 1910, sowie ZS. f. Phys. **13**, 166, 1923. In dieser letzteren Arbeit ist die experimentelle Lösung des Problems vollkommen ausgeführt und die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment nachgewiesen.

** Vgl. z. B. Watson, Theory of Bessel Functions, Kapitel XI. Cambridge 1922.

und es bedeutet $H_m^{(2)}$ die Hankelsche Funktion m-ter Ordnung zweiter Art, J_m die Besselsche Funktion m-ter Ordnung.

Ferner sei für die gegebene einfallende Welle:

$$A_z(P) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m J_m(k_a r) \cos m\varphi, \tag{17}$$

wo die Konstanten c_m als bekannt anzusehen sind. Ist die einfallende Welle z. B. eine ebene Welle, deren Fortschreitungsrichtung man zur X-Achse macht, so hat man*

$$A_z(P) = e^{ik_a x} = e^{ik_a r\cos\varphi} = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m i^m J_m(k_a r) \cos m\varphi.$$

In diesem Falle ist also $c_m = \varepsilon_m i^m$ zu nehmen.

Setzt man die Reihen (16) und (17) in (15) ein, so erhält man die Entwicklung der Näherungslösung:

$$\left.\begin{aligned} E_z(P) &= \sum_{m=0}^{\infty} c_m J_m(k_a r)\cos m\varphi \\ &+ \frac{k_i^2 - k_a^2}{2\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m H_m^{(2)}(k_a r)\cos m\varphi \iint_{T_i} J_m(k_a \varrho)\cos m\psi\, A_z(Q)\, d\sigma \\ &+ \frac{k_i^2 - k_a^2}{2\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m H_m^{(2)}(k_a r)\sin m\varphi \iint_{T_i} J_m(k_a \varrho)\sin m\psi\, A_z(Q)\, d\sigma. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} a_m &= \iint_{T_i} J_m(k_a\varrho)\cos m\psi\, A_z(Q)\, d\sigma, \\ b_m &= \iint_{T_i} J_m(k_a\varrho)\sin m\psi\, A_z(Q)\, d\sigma, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

so wird beim Kreiszylinder:

$$\left.\begin{aligned} a_m &= \iint_{T_i} J_m(k_a\varrho)\cos m\psi \left\{\sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu J_\mu(k_a\varrho)\cos\mu\psi\right\} \varrho\, d\varrho\, d\psi \\ &= c_m \int_0^R J_m^2(k_a\varrho)\,\varrho\, d\varrho \int_0^{2\pi} \cos^2 m\psi\, d\psi. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Daher

$$a_m = \pi c_m \int_0^R J_m^2(k_a\varrho)\,\varrho\, d\varrho. \tag{20_1}$$

* E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen, S. 82. Berlin 1878.

Andererseits, wie man leicht einsieht,

$$b_m = 0. \tag{20_2}$$

Die Werte für a_m sind in (18) einzusetzen, und die zweite auf der rechten Seite stehende unendliche Reihe ist wegen $b_m = 0$ wegzulassen.

§ 4. Diskussion der Näherungslösung bei einem beliebigen Zylinder.* Der Querschnitt T_i des Zylinders habe jetzt wieder eine beliebige Form. Dann gilt jedenfalls unter unserer Voraussetzung (14) die Näherungslösung (15). Aber auch das Additionstheorem (16) und die Entwicklung (18) behalten ihre Gültigkeit, wenn der Aufpunkt P die Bedingung $r > \varrho$ erfüllt, d. h. außerhalb desjenigen Kreises um den Koordinatenursprung liegt, welcher die Randkurve C des Gebietes T_i von außen berührt. Wir können also allgemein setzen

$$E_z(P) = A_z(P) + \frac{k_i^2 - k_a^2}{2\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m H_m^{(2)}(k_a r) \{a_m \cos m\varphi + b_m \sin m\varphi\}, \tag{18'}$$

wobei a_m und b_m durch (19) definiert sind,

$$\begin{Bmatrix} a_m \\ b_m \end{Bmatrix} = \iint_{T_i} J_m(k_a \varrho) \begin{Bmatrix} \cos m\psi \\ \sin m\psi \end{Bmatrix} A_z(Q)\, d\sigma. \tag{19}$$

Dagegen sind die Gleichungen (20) bei einem beliebigen Zylinder natürlich nicht mehr richtig.

Bei Abschätzung der Größenordnung der Koeffizienten a_m und b_m ist zu beachten, daß $k_a R$ klein gegen Eins ist, wo R den größten Radiusvektor in T_i bedeutet. Demnach ist a fortiori $k_a \varrho$ klein. Mithin sind a_m und b_m klein von m-ter Ordnung in bezug auf $k_a R$, da ja

$$J_m(k_a \varrho) = \frac{(k_a \varrho)^m}{2 \cdot 4 \cdots 2m} \left\{1 - \frac{(k_a \varrho)^2}{2(2m+2)} + \cdots\right\}$$

ist, also mit der m-ten Potenz von $k_a \varrho$ beginnt.

Wir wollen im folgenden die Glieder von der vierten Ordnung an in bezug auf $k_a R$ bei der Näherungslösung $E_z(P)$ selbst und daher die Glieder von der zweiten Ordnung an bei der Reihe

$$\sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m H_m^{(2)}(k_a r) \{a_m \cos m\varphi + b_m \sin m\varphi\}$$

* Bisher ist außer dem Kreiszylinder lediglich der elliptische und der parabolische Zylinder behandelt worden. Schon der Fall des rechteckigen Zylinders ist der „Methode der krummlinigen Koordinaten" unzugänglich. Auch die Untersuchung der beiden erstgenannten Zylinder macht, wenn man die Materialkonstanten berücksichtigt, ganz erhebliche Schwierigkeiten, die bei Anwendung unserer Methode nicht auftreten.

vernachlässigen. Wir können daher die Koeffizienten a_m und b_m von $m = 2$ an gleich Null setzen. Es bleiben also übrig a_0, a_1, b_1. Wir erhalten:

$$a_0 = \iint_{T_i} J_0(k_a \varrho) A_z(Q)\, d\sigma \sim \iint_{T_i} A_z(Q)\, d\sigma,$$

da ja $J_0(k_a \varrho) \sim 1$ ist, und

$$a_1 = \iint_{T_i} J_1(k_a \varrho) \cos\psi\, A_z(Q)\, d\sigma \sim \frac{k_a}{2} \iint_{T_i} \varrho \cos\psi\, A_z(Q)\, d\sigma,$$

sowie

$$b_1 = \iint_{T_i} J_1(k_a \varrho) \sin\psi\, A_z(Q)\, d\sigma \sim \frac{k_a}{2} \iint_{T_i} \varrho \sin\psi\, A_z(Q)\, d\sigma,$$

da $J_1(k_a \varrho) \sim \frac{k_a \varrho}{2}$ gesetzt werden kann.

Ferner wählen wir für die gegebene einfallende Welle A_z eine etwas allgemeinere Darstellung als (17), indem wir auch die Glieder mit Sinusfunktionen hinzufügen. Wir schreiben daher:

$$A_z(Q) = \sum_{m=0}^{\infty} J_m(k_a \varrho) \{c_m \cos m\psi + d_m \sin m\psi\}, \qquad (17')$$

wo die c_m und d_m bekannt sind. Unseren Voraussetzungen entsprechend, genügt es, in dem Integral zur Bestimmung von a_0

$$A_z(Q) \sim c_0 + c_1 \frac{k_a \varrho}{2} \cos\psi + d_1 \frac{k_a \varrho}{2} \sin\psi$$

zu setzen. Damit wird

$$a_0 \sim c_0 \iint_{T_i} d\sigma + \frac{c_1 k_a}{2} \iint_{T_i} \varrho \cos\psi\, d\sigma + \frac{d_1 k_a}{2} \iint_{T_i} \varrho \sin\psi\, d\sigma.$$

Es ist aber

$$\iint_{T_i} \varrho \cos\psi\, d\sigma = \iint_{T_i} \xi\, d\sigma = \bar{\xi},$$

wo $\bar{\xi}$ die Abszisse des Schwerpunktes von T_i bedeutet, und

$$\iint_{T_i} \varrho \sin\psi\, d\sigma = \iint_{T_i} \eta\, d\sigma = \bar{\eta},$$

wo $\bar{\eta}$ die Schwerpunktsordinate ist. Da der Schwerpunkt zum Koordinatenursprung gemacht ist, hat man $\bar{\xi} = \bar{\eta} = 0$. Somit ergibt sich:

$$a_0 \sim c_0 \cdot T_i,$$

wenn wir auch den Flächeninhalt von T_i kurz mit T_i bezeichnen.

In den Integralen, die zur Bestimmung von a_1 und b_1 dienen, genügt es, $A_z(Q) \sim c_0$ zu setzen. Daraus ergibt sich:

$$a_1 \sim \frac{c_0 k_a}{2} \iint_{T_i} \varrho \cos\psi \, d\sigma = 0$$

$$b_1 \sim \frac{c_0 k_a}{2} \iint_{T_i} \varrho \sin\psi \, d\sigma = 0.$$

Da also die Koeffizienten a_1 und b_1 verschwinden, so erhalten wir jetzt als Näherungslösung

$$E_z(P) = A_z(P) + \frac{k_i^2 - k_a^2}{2\pi} c_0 T_i H_0^{(2)}(k_a r). \tag{21}$$

Bei diesem Grade der Näherung hat man daher das Resultat, daß die Abweichung

$$E_z(P) - A_z(P) = \frac{k_i^2 - k_a^2}{2\pi} c_0 T_i H_0^{(2)}(k_a r),$$

welche durch den beugenden Zylinder hervorgerufen wird, nur von der Größe des Flächeninhalts, nicht von der Form des Querschnitts T_i abhängt. Überdies ist diese Abweichung dann auch noch von φ unabhängig, stellt also eine Kreiszylinderwelle dar.

Berücksichtigen wir jetzt noch die Glieder bis zur vierten Ordnung in der Näherungslösung und daher die Glieder bis zur zweiten Ordnung in der Reihe

$$\sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m H_m^{(2)}(k_a r) \{a_m \cos m\varphi + b_m \sin m\varphi\},$$

so müssen a_0, a_1, b_1, a_2, b_2 bestimmt werden. Außerdem muß in der Neumannschen Lösung (12) der Ausdruck

$$(k_i^2 - k_a^2)^2 \iint_{T_i} G^{(2)}(P,Q) A_z(Q) \, d\sigma$$

hinzugenommen und in der Entwicklung dieses Ausdrucks nach Hankelschen Funktionen das erste Glied berücksichtigt werden. Da man zur Bestimmung dieses ersten Gliedes leicht

$$\iint_{T_i} G^{(2)}(P,Q) A_z(Q) \, d\sigma \sim c_0 \frac{H_0^{(2)}(k_a r)}{4\pi^2} \iint_{T_i} \iint_{T_i} H_0^{(2)}(Q,Q_1) \, d\sigma_Q \, d\sigma_{Q_1}$$

findet, so ergibt sich als Näherungslösung:

$$E_z(P) = A_z(P) + \frac{k_i^2 - k_a^2}{2\pi}\left[a_0 H_0^{(2)}(k_a r) + 2H_1^{(2)}(k_a r)(a_1 \cos\varphi + b_1 \sin\varphi)\right.$$
$$\left. + 2H_2^{(2)}(k_a r)(a_2 \cos 2\varphi + b_2 \sin 2\varphi)\right]$$
$$+ \frac{(k_i^2 - k_a^2)^2}{4\pi^2} H_0^{(2)}(k_a r)\, c_0 \iint\limits_{T_i} \iint\limits_{T_i} H_0^{(2)}(Q, Q_1)\, d\sigma_Q\, d\sigma_{Q_1}. \qquad (22)$$

Die Koeffizienten a_m und b_m $[m = 0, 1, 2]$ sind leicht zu bestimmen. Es wird bei Berücksichtigung der Glieder bis zur zweiten Ordnung

$$a_0 = c_0 T_i + \frac{k_a^2}{8}\left\{-4c_0 \iint\limits_{T_i} \varrho^2\, d\sigma + c_2 \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \cos 2\psi\, d\sigma + d_2 \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \sin 2\psi\, d\sigma\right\}$$

$$a_1 = \frac{c_1 k_a^2}{4} \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \cos^2\psi\, d\sigma + \frac{d_1 k_a^2}{4} \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \cos\psi \sin\psi\, d\sigma$$

$$b_1 = \frac{c_1 k_a^2}{4} \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \cos\psi \sin\psi\, d\sigma + \frac{d_1 k_a^2}{4} \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \sin^2\psi\, d\sigma$$

$$a_2 = \frac{c_0 k_a^2}{8} \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \cos 2\psi\, d\sigma$$

$$b_2 = \frac{c_0 k_a^2}{8} \iint\limits_{T_i} \varrho^2 \sin 2\psi\, d\sigma$$

Diese Gleichungen zur näherungsweisen Berechnung der Koeffizienten ergeben sich in einfacher Weise, wenn man Näherungsformeln wie

$$J_0(k_a \varrho) \sim 1 - \frac{k_a^2 \varrho^2}{2^2} \text{ und } J_1(k_a \varrho) \sim \frac{k_a \varrho}{2}$$

benutzt.

Die Näherungslösung (22) dürfte für alle Anwendungen ausreichend sein.

Über die metallische Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern.

Von **N. H. Frank**, z. Z. in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1930.)

Für die relative Widerstandsänderung eines Metalles in beliebig starken Magnetfeldern wird aus der Sommerfeldschen Theorie das Gesetz $\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \frac{BH^2}{1+CH^2}$ abgeleitet. Die Formel erklärt in befriedigender Weise die von Kapitza gefundene Abweichung vom quadratischen Gesetz.

P. Kapitza* hat in einer umfassenden Arbeit gezeigt, daß die relative Widerstandsänderung eines Metalls in starken Magnetfeldern nicht mehr quadratisch mit der Feldstärke wächst, wie bei schwachen Feldern, sondern daß der Anstieg ungefähr linear wird. Da dieses Phänomen sich ganz allgemein für alle untersuchten Metalle gezeigt hat, schlägt Kapitza vor, daß das wahre Gesetz ein lineares sei, und daß der quadratische Verlauf bei kleinen Feldern auf innere magnetische Störungen zurückzuführen ist. Diese Annahmen werden wir in dieser Arbeit als überflüssig erweisen, indem wir zeigen werden, daß der richtige Verlauf der Widerstandsänderung zwangsläufig aus der Sommerfeldschen Theorie folgt**.

Wir erinnern kurz an den Gang der Sommerfeldschen Rechnung***. Es sei eine Metallplatte (xy-Ebene), durch welche ein Strom in der x-Richtung fließt, in ein dazu senkrechtes Magnetfeld H gestellt. Wir setzen die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Elektronen für diese Anordnung in der Form an:

$$f = f_0 + \xi\chi_1 + \eta\chi_2 \tag{1}$$

f_0 soll die ungestörte Fermi-Verteilungsfunktion sein, χ_1 und χ_2 kleine Zusatzglieder, die nur von der Geschwindigkeit $v = \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$ abhängen sollen. Es folgt ohne weiteres für die elektrischen Ströme in der x- und y-Richtung:

$$\left.\begin{aligned} J_x &= e\int \xi f\, d\omega = \frac{e}{3}\int v^2\chi_1\, d\omega \\ J_y &= e\int \eta f\, d\omega = \frac{e}{3}\int v^2\chi_2\, d\omega \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

* P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 1928 und insbesonders **123**, 1929.

** Vgl. auch den vorläufigen Bericht, Naturwissensch. **18**, 1930.

*** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 50ff., 1928.

wobei die Integrationen über den ganzen Impulsraum zu erstrecken sind. Aus der Stationaritätsbedingung bekommt man als Bestimmungsgleichungen für χ_1 und χ_2 (ohne Vernachlässigung bezüglich H):

$$\chi_1 = -\frac{l}{v}\frac{f_1 + \frac{\mu l}{v} f_2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}}; \qquad \chi_2 = -\frac{l}{v}\frac{f_2 - \frac{\mu l}{v} f_1}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}}. \tag{3}$$

Hier bedeutet l die freie Weglänge der Elektronen, ferner ist gesetzt:

$$\left.\begin{aligned} \mu &= \frac{e}{m} H \\ f_1 &= \frac{e}{m} F_x \frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v} \\ f_2 &= \frac{e}{m} F_y \frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

F_x und F_y sind die elektrischen Feldstärken in der x- und y-Richtung, e die Ladung und m die Masse des Elektrons. Gleichung (4) gilt unter der Voraussetzung, daß die Temperatur im Metall konstant gehalten wird. Aus der Bedingung, daß kein Strom in der y-Richtung fließen soll, bekommt man mittels (2), (3) und (4), nach einer partiellen Integration, das folgende Verhältnis für die Leitfähigkeit mit und ohne Magnetfeld:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{K_2}{H_2}\left[1 + \mu^2 \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^2\right]. \tag{5}$$

K_1 und K_2 bedeuten die folgenden Integrale:

$$\left.\begin{aligned} K_i &= \int_0^\infty f_0 \frac{d\varphi_i}{du}\, du \qquad i = 1, 2 \\ &\text{mit} \\ \varphi_1 &= \left(\frac{2kTu}{m}\right)^{1/2} \frac{l^2}{1 + \frac{w l^2}{u}} \\ \varphi_2 &= \frac{2kTu}{m} \frac{l}{1 + \frac{w l^2}{u}} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Hier ist $u = mv^2/2kT$ gesetzt (k die Boltzmannsche Konstante und T die Temperatur) und $w = m\mu^2/2kT$. H_2 ist der Wert von K_2 für $w = 0$. Die obigen Formeln stehen schon bei Sommerfeld.

Wir berechnen jetzt die Werte der angegebenen Integrale für beliebiges w, d. h. H. Es gilt in zweiter Näherung*:

$$K_i = \varphi_i(u_0) + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{d^2\varphi_i}{du^2}\right)_{u=u_0}, \tag{7}$$

also wegen (6)

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \left(\frac{2kTu_0}{m}\right)^{1/2}\frac{l^2}{1+\frac{wl^2}{u_0}}\left[1-\frac{\pi^2}{24u_0^2}-\frac{\pi^2}{6u_0^2}\left(\frac{\frac{wl^2}{u_0}}{1+\frac{wl^2}{u_0}}\right)+\frac{\pi^2}{3u_0^2}\left(\frac{\frac{wl^2}{u_0}}{1+\frac{wl^2}{u_0}}\right)^2\right] \\ K_2 &= \frac{2kTu_0}{m}\,\frac{l}{1+\frac{wl^2}{u_0}}\left[1+\frac{\pi^2}{3u_0^2}\left(\frac{\frac{wl^2}{u_0}}{1+\frac{wl^2}{u_0}}\right)^2\right] \\ H_2 &= \frac{2kTu_0 l}{m}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Hier ist $u_0 = h^2/2\,mkT\,\lambda^2$, wo λ durch $m\bar{v} = h/\lambda$ definiert ist, und $\bar{v}$ ist die Grenzgeschwindigkeit der Fermischen Verteilung. Wir führen jetzt die folgenden Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{\pi^2}{3u_0^2} \qquad a \ll 1, \\ b &= \frac{\frac{wl^2}{u_0}}{1+\frac{wl^2}{u_0}} \quad 0 \leqslant b \leqslant 1. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Es folgt aus (8):

$$\frac{K_2}{H_2} = \frac{1+ab^2}{1+\frac{wl^2}{u_0}}$$

$$\mu^2\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^2 = \frac{wl^2}{u_0}\left(1-a\left[b+\frac{1}{4}\right]\right)$$

und daraus

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (1+ab^2)\left(1-ab\left[b+\frac{1}{4}\right]\right).$$

Hier sind die Glieder, die a^2 enthalten, konsequenterweise vernachlässigt. Für die relative Widerstandsänderung erhält man:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{ab}{4} = \frac{\pi^2}{12u_0^2}\cdot\frac{wl^2}{u_0+wl^2}. \tag{10}$$

* A. Sommerfeld, l. c., S. 10.

Setzt man jetzt in (10) die angegebenen Werte von w und u_0 ein, so wird endgültig:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \frac{B H^2}{1 + C H^2} \tag{11}$$

mit

$$B = \frac{\pi^2}{3} (e m l k T)^2 \left(\frac{\lambda}{h}\right)^6. \tag{11a}$$

$$C = \left(\frac{e l \lambda}{h}\right)^2. \tag{11b}$$

Man kann diese Werte von B und C durch lauter beobachtbare Größen ausdrücken, nämlich: die Hallkonstante R, den Leduc-Righi-Koeffizienten S, die isotherme Nernstkonstante Q_1 und die thermische Leitfähigkeit $\varkappa$. Es gilt nämlich

$$B = Q_i^2 \frac{\sigma T}{\varkappa}, \tag{12a}$$

$$C = \sigma^2 R^2 = S^2. \tag{12b}$$

Den ersten Teil der zweiten Gleichung, $\sigma R = e l \lambda / h$, kann man am leichtesten in folgender Weise ableiten: In erster Näherung, d. h. bei vollkommener Entartung, sind nur diejenigen Elektronen, die die Grenzgeschwindigkeit $\bar{v}$ besitzen, für die Leitfähigkeit verantwortlich. Die Bedingung $J_y = 0$ lautet in dieser Näherung $\chi_2 = 0$, und es folgt aus (3) mit Rücksicht auf (4):

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{F_y}{F_x} = \frac{e}{m} H \frac{l}{\bar{v}} = \frac{e l \lambda}{h} H. \tag{13}$$

Fügt man die Hallkonstante R mittels ihrer Definitionsgleichung

$$F_y = R H J_x$$

in (13) ein, so folgt

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{e l \lambda}{h},$$

was zu beweisen war. Der Beweis der Gleichung $S = \sigma R$ ist an einem anderen Ort vom Verfasser gegeben*.

Für schwache Felder geht (11) über in

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = B H^2,$$

wie es von Sommerfeld für diesen Fall gefunden wurde. Dort wird das Magnetfeld als kleine Störung betrachtet. Das ist nicht mehr zulässig bei

* N. H. Frank, ZS. f. Phys. **63**, 601, 1930 (Gl. 6).

Feldern, für welche der Krümmungsradius der Elektronenbahnen vergleichbar mit der freien Weglänge wird. Erst dann gibt auch unsere Formel eine merkliche Abweichung vom quadratischen Gesetz. Betrachten wir z. B. ein Elektron, welches die Geschwindigkeit $\bar{v}$ in der x-Richtung hat. Der Krümmungsradius seiner Bahn ist gegeben durch

$$\frac{1}{r} = \frac{eH}{m\bar{v}} = \frac{e\lambda H}{h}.$$

Ein Vergleich mit (11b) zeigt, daß

$$CH^2 = (l/r)^2$$

wird. Der Nenner von (11) wird also in der Tat nur dann von 1 verschieden, wenn l mit r vergleichbar wird. Die Bahntypen für $l > r$ sind von ganz anderer Art als die für $l < r$. Im ersten Falle durchläuft das Elektron

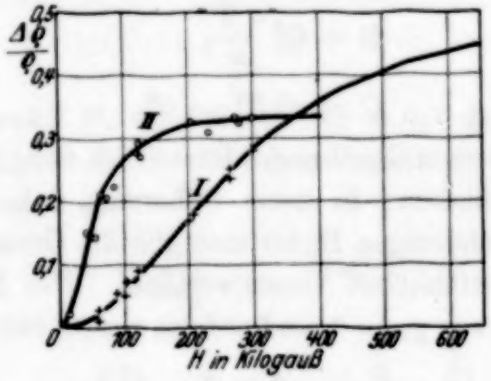


Fig. 1.
Relative Widerstandsänderung im Magnetfeld nach Messungen von Kapitza.
I Gold. *II* Tellur.

mehrere Vollkreise, bevor es mit einem Atom zusammenstößt, im zweiten ist dagegen schon ein Zusammenstoß zu erwarten, wenn das Elektron erst einen kleinen Bruchteil der Kreisperipherie zurückgelegt hat. Für hinreichend großes H (hinreichend kleines r) nähert sich $\Delta\varrho/\varrho$ dem Sättigungswert B/C.

Es zeigt sich nun, daß die Funktion (11) die experimentellen Ergebnisse Kapitzas in vollkommen befriedigender Weise darstellt. Die Kurven in Fig. 1 zeigen den Verlauf von $\Delta\varrho/\varrho$, wie er von (11) gegeben wird. Die Kurve I bezieht sich auf Gold (ein typisches Beispiel des Verlaufs bei normalen Metallen), die Kurve II auf Tellur, welches ebenso wie Ge und C ausgesprochene Sättigung zeigt. Die Kreise und Kreuze bedeuten die von Kapitza bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessenen Werte. Die Konstanten B und C sind in folgender Weise aus den Messungen entnommen: es gilt in Kapitzas Bezeichnung $B = \beta/3\,H_k$, die Werte von β und H_k sind bei Kapitza angegeben. Ferner gibt Kapitza Tabellen

der Widerstandsänderung für $H = 300$ Kilogauß. Hieraus läßt sich C nach Gleichung (11) berechnen. Mit den so erhaltenen Werten von B und C erhält man sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen von Kapitza (Fig. 1).

Ferner soll nach (12b) $\sqrt{C} = \sigma R$ sein. In Tabelle 1 stehen nun die aus der Widerstandsänderung auf diese Weise bestimmten Werte von R für die normalen Metalle Cu, Ag und Au. Dabei ist die Leitfähigkeit σ für die Temperatur, bei der die Widerstandsänderung gemessen ist, berechnet aus der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur und dem Verhältnis der Leitfähigkeit bei den beiden Temperaturen. Die zweite Spalte in der Tabelle enthält die Mittelwerte von R*, die aus direkten Messungen (bei Zimmertemperatur) entnommen sind, und in der dritten Spalte stehen die Werte von R, die aus der Sommerfeldschen Theorie berechnet sind. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Widerstandsänderungsmessungen.

Tabelle 1.

Metall	$R \cdot 10^4$ $\left(\text{aus } \frac{\Delta\varrho}{\varrho}\right)$	$R \cdot 10^4$ (gemessen)	$R \cdot 10^4$ (theoretisch)	T
Cu_I (getempert) . . .	7,5	5,5	7,4	88
Cu_{II} (halb getempert) .	6,8	5,5	7,4	88
Cu_I (hart gezogen) . .	5,0	5,5	7,4	88
Ag (getempert) . . .	12,5	8,4	10,4	88
Ag (gezogen)	7,8	8,4	10,4	$\sim$ 90
Au_I (getempert) . . .	17,5	6,5	10,5	88
Au_{II} (gezogen)	12,8	6,5	10,5	$\sim$ 90
Au_{II}**	19,7	6,5	10,5	20,4

Wir sehen die Übereinstimmung als befriedigend an. Man muß bedenken, daß R erfahrungsgemäß für diese Metalle*** mit abnehmender Temperatur steigt. Ferner sind die von uns benutzten Werte von σ wahrscheinlich zu klein (die aus $\Delta\varrho/\varrho$ berechneten R zu groß), weil die verwendeten Metalle, insbesondere das Gold von Meissner und Scheffers, außerordentlich rein sind. Für bearbeitete Metalle ist σ sicher kleiner als für getemperte, was auch im Sinne unserer Resultate ist. Schließlich muß man berücksichtigen, daß die Werte von R schwanken bei verschiedenen Exemplaren desselben Metalls, so daß mehr als eine Größenordnungsübereinstimmung nicht zu erwarten ist.

---

* Vgl. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **24**, 644, 1924.
** Messungen von W. Meissner und W. Scheffers, Phys. ZS. **22**, 826, 1929.
*** Vgl. W. Gerlach, Handb. d. Phys. Bd. XIII, S. 228ff.

In Tabelle 2 stehen die entsprechenden Resultate für einige andere Metalle.

Tabelle 2.

	Zn	Zn	Zn	Cd	Cd	Al	Al	Al	Sb	Sb	Sb	Bi
$R \cdot 10^3$ $\left(\text{aus } \frac{\Delta \varrho}{\varrho}\right)$	3,7	4,2	2,8	8,1	12,5	1,6	1,2	1,3	178	105	36	800
$R \cdot 10^3$ (gemessen)	0,76	0,76	0,76	0,88	0,88	0,40	0,40	0,40	219	219	219	6330

Auch bei diesen mehr oder minder anomalen Metallen folgt aus C die richtige Größenordnung von R, außer bei Cd und Bi. Bekanntlich* hat Cd aber einen abnorm großen Anstieg des Halleffektes mit abnehmender Temperatur. Im Falle von Wismut ist eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten, weil unter anderem das Gesetz $S = \sigma R$ nicht mehr gilt ($S = 20 \cdot 10^{-7}$).

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Notwendigkeit der Annahme eines besonderen Mechanismus für die Erklärung der metallischen Widerstandsänderung durch unsere Theorie beseitigt wird. Das lineare Gebiet von Kapitza ist jetzt als die Umgebung des Wendepunktes von Gleichung (11) aufzufassen, und die Schlüsse aus dem linearen Gesetz bezüglich der Supraleitung werden dadurch hinfällig. Meissner und Scheffers** haben schon auf Grund ihrer Messungen Einwände gegen diese Schlüsse erhoben. Die Schwierigkeit bezüglich der Größenordnung der Konstante B, die sich nach Gleichung (11a) um vier Zehnerpotenzen zu klein erweist, bleibt nach unserer Ableitung bestehen. Von Bethe und Peierls*** ist gezeigt worden, daß diese Schwierigkeit sich lösen läßt, wenn man den Einfluß des Potentialfeldes der Ionen des Metalls auf die Bewegung der Leitungselektronen in Rücksicht zieht.

Das hier behandelte Problem wurde mir von Herrn Prof. Sommerfeld zu Beginn meines Aufenthaltes in München gestellt. Hierfür und für mannigfache Förderung möchte ich ihm herzlich danken, ebenso dem Massachusetts Institute of Technology für das mir bewilligte Stipendium.

* W. Gerlach, l. c.
** W. Meissner und W. Scheffers, l. c.
*** R. Peierls, Leipziger Vorträge 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsmessung im Kupferbogen.

Von **L. S. Ornstein** und **D. Vermeulen** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1930.)

Es wird das Intensitätsverhältnis der $1\,^2S - 2\,^2P_1$- und $1\,^2S - 2\,^2P_2$-Linien im Kupferbogenspektrum, als Funktion der Stromstärke gemessen. Dadurch wird gezeigt, daß das Bild, das W. B. Nottingham von dem Entstehen des Kupferbogenspektrums gegeben hat, nicht richtig sein kann. Das Dublettverhältnis gehorcht nicht der Summenregel.

Durch W. B. Nottingham* ist im Kupferbogen die Intensität einer Reihe von Linien als Funktion der Stromstärke ermittelt worden, dann hat er durch Sondenmessungen auch die Konzentration der Elektronen im Bogen bestimmt; wodurch er schließlich die Intensität als Funktion der Elektronendichte erhält. Es stellt sich nun heraus, daß die Intensität der 3274—3248-Linien (die er zusammen mißt) proportional dem Quadrat der Elektronendichte ist, die von $\lambda = 2618$ proportional der dritten Potenz usw.

Er denkt sich, daß die Anregung im Bogen durch eine Reihe aufeinanderfolgender Stöße mit Elektronen zustande kommt. Vom Nullstand $1\,^2S$ wird der metastabile ^2d-Zustand angeregt, vom ^2d-Zustand der ^2p-Zustände usw.

Da nun die mittlere Energie der Elektronen etwa 2,1 Volt ist und die Energieunterschiede der Kupferniveaus von derselben Ordnung sind, meint Nottingham die gefundene Abhängigkeit von der Elektronendichte durch diese stufenweise Anregung erklären zu können. Er entwickelt dafür die folgende Gleichung. Wenn N_0 die Zahl der Atome im Grundzustand, N_1 die des nächsten Zustandes und n die Elektronendichte ist, so gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} = a_{01} N_0 n - C_{12} N_1 n - b_1 N_1,$$

wo $a_{01} N_0 n$ die Zahl der vom Nullzustand aus geformten Atome ist. $C_{12} N_1 n$ gibt die Zahl der Atome im 1-Zustand, die durch Elektronenstoß in höhere Zustände übergehen, während $b_1 N_1$ die Zahl der Atome gibt,

* W. B. Nottingham, Probe and Radiation Measurements in the Copper Arc. Journ. Frankl. Inst. **207**, 299, 1929.

die vom 1-Zustand durch Strahlung und durch Stoß mit Teilchen (Luftionen usw.) zurückfallen. Man findet also im stationären Zustand:

$$N_1 = \frac{a_0 N_0}{C_{12} n + b_1} n$$

und in derselben Weise:

$$N_2 = \frac{a_{01} N_0 C_{12}}{(b_1 + C_{12} n)(b_2 + C_{23} n)} n^2 \text{ usw.}$$

Die Konstanten haben analoge Bedeutung. Wenn nun b_1, b_2 usw. groß gegenüber $C_{12} n$ usw. sind, so wird $N_1 \infty n$ $N_2 \infty n^2$ usw. Nun kann man aber in erster Linie bemerken, daß die mittlere Elektronenenergie zwar mit den Niveauenergiedifferenzen übereinstimmt, daß aber, so weit die Erfahrung reicht, die Anregung eines Niveaus erst bei viel höherer Elektronenenergie ihr Maximum erreicht. Weiter ist die Anregungswahrscheinlichkeit der ^2p-Niveaus vom ^2S-Niveau aus viel größer als diejenige des ^2d-Niveaus. Es besteht ja ein Parallelismus zwischen Elektronenanregungswahrscheinlichkeit und Anregung durch Strahlung; die letztere ist Null für das ^2d-Niveau. Nun sind zwar bei einer mittleren Energie 2,1 Volt die Elektronen, die das ^2p-Niveau anregen können, viel weniger an Zahl als solche, die imstande sind, das ^2d-Niveau anzuregen, aber die größere Anregungswahrscheinlichkeit kann das kompensieren. Es war uns also unwahrscheinlich, daß der Nottinghamsche Mechanismus das wesentliche der Anregung trifft. Daher war es am Platze, eine experimentelle Prüfung anzustellen. Nun gilt die Nottinghamsche Theorie für ein Volumenelement, für den Bogen als ganzes trifft sie nur zu, wenn keine Selbstabsorption auftritt. Dies ist jedoch bei Nottinghams Versuch nicht kontrolliert worden. Er hat die Intensität photoelektrisch mit kleiner Dispersion bestimmt, so daß die Linien 3274 und 3248 zusammen gemessen wurden. Wir haben nun, um zu kontrollieren, ob Selbstabsorption vorlag, die Messung mit größerer Dispersion photographisch wiederholt. Dabei wurde ein Bogen von demselben Bau als der von Nottingham benutzte mit Kupferstäben verwendet.

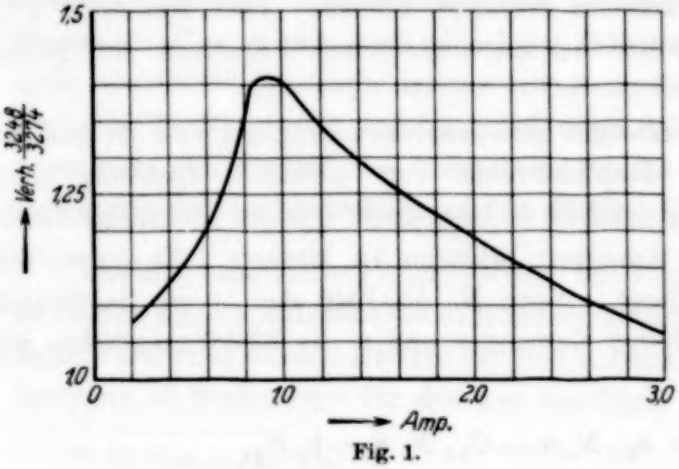


Fig. 1.

Fig. 1 gibt die Abhängigkeit des Dublettverhältnisses von der Stromstärke im Bogen.

Das Intensitätsverhältnis ist, wie man sieht, von der Stromstärke abhängig. Hieraus kann man ohne weiteres schließen, daß Selbstabsorption eine Rolle spielt. Sehr merkwürdig ist dabei die Tatsache, daß das Verhältnis ein Maximum bei etwa 0,9 Amp. zeigt und dann wieder sinkt*.

Nottingham hat die Intensität zwischen 2 und 6 Amp. gemessen, wo das Verhältnis ungefähr Eins ist und sicher Selbstabsorption vorliegt**.

Zur Kontrolle haben wir auch das Intensitätsverhältnis der Linien in einem Bogen gemessen, wo als Kathode ein mit $CuCl_2$ und Kohlepulver gefüllter Kohlestab gebraucht wurde; dabei wurde das Mischungsverhältnis von 1 bis 10^{-8}% variiert, bei einer Bogenlänge von 1 cm und 0,8 Amp. Stromstärke. Fig. 2 stellt die erhaltenen Resultate dar. Auch hier erreicht das Verhältnis ein Maximum und nimmt bei kleineren Konzentrationen wieder ab.

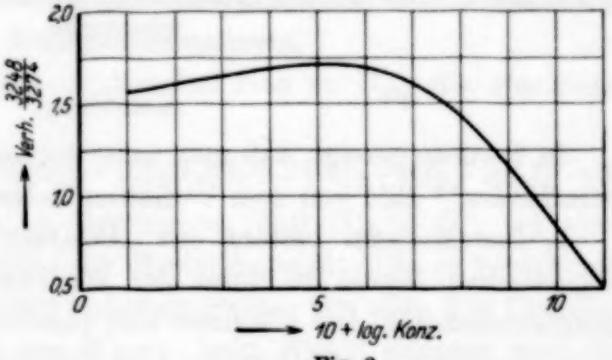


Fig. 2.

Da im allgemeinen bei kleinerer Stromstärke und Konzentration ein Verhältnis zu erwarten ist, das mit den wirklichen Ausstrahlungswahrscheinlichkeiten zusammenhängt, so ist wohl anzunehmen, daß in der Hauptserie von Kupfer Abweichungen von der Summenregel auftreten.

Wir hoffen demnächst weitere Resultate über andere Linien im Kupferbogen zu publizieren. Es schien uns aber wichtig genug, jetzt schon zu zeigen, daß ein Anregungsmechanismus, wie er durch Nottingham angenommen wird, nicht mit den Tatsachen in Übereinstimmung ist.

---

* Dr. Sambursky bemerkte uns, daß das Sinken des Verhältnisses bei niedriger Stromstärke wieder auf Selbstabsorption hinweisen kann, weil jetzt bei der niedrigeren Temperatur relativ Dicke und angeregte Schichten, die die Emission des Bogenkernes absorbieren, vorhanden sein könnten.

** Wir bemerken, daß die Gesamtintensität der beiden Linien als Funktion der Stromstärke unterhalb 2 Amp. ein von Nottinghams Resultaten sehr abweichendes Verhalten zeigt, so daß auch für kleinere Stromstärken wohl die Proportionalität mit n^2 nicht gilt.

Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug.

(Zweite Mitteilung zur Theorie der Magnetisierungskurve*.)

Von **R. Becker** und **M. Kersten** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1930.)

Der Einfluß von elastischen Verzerrungen auf die Magnetisierungskurve wird quantitativ verfolgt für Nickeldraht, welcher einem starken äußeren Zug unterworfen ist. Für den Fall, daß diese Zugspannung groß ist gegenüber den Eigenspannungen, ergibt die Theorie (§ 3) ein einfaches Gesetz für die Magnetisierung, welches im experimentellen Teil quantitativ bestätigt wird. Die der Theorie zugrunde liegende Formel für die Energie des verzerrten Dipolgitters wurde (§ 2) so korrigiert, daß sie die gemessenen Werte der Magnetostriktion richtig wiedergibt.

Einleitung.

In I wurde gezeigt, daß man unter folgenden Annahmen ein qualitativ zutreffendes** Bild von dem Verhalten technischer Ferromagnetika erhält:

1. Das Material besteht aus „Bezirken", in welchen die atomaren magnetischen Dipole im Sinne der Weissschen Theorie (oder auch der Quantenmechanik) fast alle unter sich parallel gerichtet sind. Jeder Bezirk ist (in hinreichender Entfernung vom Curiepunkt) praktisch zur Sättigung $J \simeq J_\infty$ magnetisiert. Zu bestimmen bleibt die Richtung α, β, γ von J.

2. Die Energie dieses Dipolgitters ist, soweit seine Abhängigkeit von α, β, γ in Frage kommt, bei Abwesenheit eines Magnetfeldes H allein bestimmt durch die klassische Wechselwirkungsenergie U_{dip} der atomaren Dipole untereinander. In einem äußeren Felde tritt dazu noch die Energiedichte $-J \cdot H \cos(J, H)$.

Für U_{dip} ergibt sich beim regulären Gitter der Wert Null. Erst wenn das Gitter einer elastischen Verzerrung (A_{ik}) unterworfen wird, bekommt man für U_{dip} einen endlichen Wert, nämlich

$$U_{\text{dip}} = 2 S J_\infty^2 [A_{11}(1 - 3\alpha^2) + 2 A_{12} \alpha\beta + \cdots]. \qquad (1)$$

---

* Vgl. R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930. Im folgenden mit I zitiert.

** Wie im Text weiterhin gezeigt wird, ist das Bild für den Fall der reversiblen Magnetisierung auch quantitativ zutreffend. Dagegen muß betont werden, daß die extrem irreversiblen Vorgänge nicht richtig wiedergegeben werden. Insbesondere scheint die Abhängigkeit der Sprungfeldstärke vom Zug bei den großen Barkhausensprüngen (vgl. I, S. 268) eine andere zu sein, als nach I zu erwarten wäre, und zwar in dem Sinne, daß der Sprung bereits bei Feldstärken einsetzt, welche kleiner sind als die von der rein statischen Theorie gelieferten.

Darin sind $\alpha\beta\gamma$ die Richtungen von J gegen ein in die Würfelkanten gelegtes, rechtwinkliges Koordinatensystem $x_1 x_2 x_3$; der symmetrische Verzerrungstensor A_{ik} ist definiert durch:

$$\delta x_i = \sum_k A_{ik} \cdot x_k.$$

S ist eine reine Zahl, welche allein vom Gittertypus abhängt, und etwa betragen sollte:

für raumzentrierte Gitter (Eisen):

$$S = 0{,}4,$$

für flächenzentrierte Gitter (Nickel):

$$S = 0{,}6.$$

Die beiden wichtigsten Anwendungen von (1) bestehen in der Berechnung der *Magnetostriktion* und der *Magnetisierungskurve*.

Zur Berechnung der *Magnetostriktion* hat man zu U_{dip} die elastische Energie

$$U_{\text{el}} = \tfrac{1}{2} L (A_{11} + A_{22} + A_{33})^2 + G\left(A_{11}^2 + A_{22}^2 + A_{33}^2 + 2(A_{12}^2 + A_{23}^2 + A_{31}^2)\right) \quad (2)$$

hinzuzufügen und die A_{ik} so zu bestimmen, daß $U_{\text{dip}} + U_{\text{el}}$ bei vorgegebener Magnetisierungsrichtung ein Minimum wird. Die so berechnete Magnetostriktion ist beim Eisen bis auf einen Faktor von etwa 3 in Übereinstimmung mit den Messungen von Kaya, beim Nickel dagegen sind die Abweichungen noch größer; obendrein liefert beim Nickel (1) das falsche Vorzeichen.

Zur Berechnung der *Magnetisierungskurve* eines Bezirks von gegebener innerer Spannung A_{ik} in einem äußeren Felde H hat man die Richtungen $\alpha\beta\gamma$ der Magnetisierung so zu bestimmen, daß

$$U_{\text{dip}} - J_\infty \cdot H \cos(J, H), \quad (3)$$

aufgefaßt als Funktion von $\alpha\beta\gamma$ allein, zum Minimum wird. Diese Berechnung wurde in I durchgeführt; sie lieferte tatsächlich ein qualitativ und größenordnungsmäßig zutreffendes Bild der Magnetisierungskurve.

Eine wesentliche Schwierigkeit für eine scharfe quantitative Prüfung bestand darin, daß wir über die in einem technischen Material vorhandenen inneren Spannungen (A_{ik}) nur ganz grobe Schätzungen vornehmen konnten. Nun kann man etwa folgendes erwarten: Wenn man ein irgendwie beschaffenes technisches Material von außen her einer starken elastischen Beanspruchung unterwirft (etwa einem longitudinalen Zug), so werden bei immer weiter gesteigerter Beanspruchung die elastischen Verzerrungen des Materials schließlich von dieser äußeren Beanspruchung allein bestimmt

werden, nämlich dann, wenn die durch den Zug bewirkte Dehnung groß ist gegen die ursprünglich im Material vorhandenen Verzerrungen. Wenn es gelingt, die Beanspruchung ohne Bruch oder Verformung des Versuchsstückes so weit zu steigern, so muß also auch sein magnetisches Verhalten schließlich allein durch diese Beanspruchung beherrscht werden; es sollte dann weitgehend unabhängig werden von den ursprünglich vorhandenen inneren Spannungen (also etwa vom Bearbeitungszustand). Wir werden im experimentellen Teil zeigen, daß es in der Tat bei Nickeldraht durch Anwendung einer starken Zugspannung gelingt, diesem erwarteten Grenzzustand nahe zu kommen.

Einer vollständigen Behandlung der Magnetisierungskurve des so beanspruchten Nickeldrahtes steht jetzt noch die Schwierigkeit im Wege, daß unsere Formel (1) für U_{dip} nach Ausweis der Kayaschen Messungen nur eine sehr rohe Näherung darstellt. Um trotzdem zu quantitativen Aussagen zu gelangen, werden wir zunächst unseren Ausdruck (1) so korrigieren, daß er die Kayaschen Messungen am Nickel richtig wiedergibt. Dabei werden wir von der ursprünglichen Dipoltheorie nur das allgemeine Resultat beibehalten, daß U_{dip} homogen linear in den A_{ik}, quadratisch in den α, β, γ und der Größenordnung nach vergleichbar mit J^2 ist, im übrigen aber die noch verfügbaren Zahlenwerte der wirklich gemessenen Magnetostriktion anpassen.

I. Theoretischer Teil.

§ 1. Aufstellung der korrigierten Dipolformel. Der allgemeinste Ausdruck für U_{dip}, welcher angesichts der kubischen Symmetrie des Kristallgitters in Frage kommt, lautet mit drei unbestimmten Zahlenfaktoren $s_1 s_2 s_3$:

$$U_{\text{dip}} = J_\infty^2 [s_1 (A_{11} + A_{22} + A_{33}) + s_2 (A_{11}\alpha^2 + A_{22}\beta^2 + A_{33}\gamma^2) + 2 s_3 (A_{12}\alpha\beta + A_{23}\beta\gamma + A_{31}\gamma\alpha)]. \quad (4)$$

Die Zahlen $s_1 s_2 s_3$ wollen wir nun aus dem beobachteten Verlauf der Magnetostriktion ermitteln. Zusammen mit U_{el} [Gleichung (2)] ergibt (4) für die A_{ik} in Abhängigkeit von den $\alpha\beta\gamma$ die Gleichungen (vgl. I, § 2):

$$\begin{gathered} J_\infty^2 [s_1 + s_2\alpha^2] + L(A_{11} + A_{22} + A_{33}) + 2GA_{11} = 0, \\ J_\infty^2 \cdot 2 s_3 \alpha\beta + 4GA_{12} = 0. \end{gathered} \quad (5)$$

Aus den ersten drei Gleichungen:

$$J_\infty^2 [3 s_1 + s_2] + (3L + 2G)(A_{11} + A_{22} + A_{33}) = 0.$$

Also:
$$A_{11} = -\frac{J_\infty^2}{2G}(s_1 + s_2\alpha^2) + \frac{L}{2G}\cdot\frac{J_\infty^2(3s_1+s_2)}{3L+2G}$$

und
$$A_{12} = -\frac{J_\infty^2}{2G}\cdot s_3\alpha\beta.$$

Nach Kayas Messungen ist zunächst die Volumenänderung bei der Magnetisierung stets gleich Null. Daraus folgt:
$$A_{11}+A_{22}+A_{33}=0 \quad \text{oder} \quad s_2 = -3s_1;$$
somit:
$$A_{11} = -\frac{J_\infty^2 s_1}{2G}(1-3\alpha^2).$$

Zur Bestimmung von s_1 und s_3 berechnen wir den Longitudinaleffekt (nach I, S. 260):
$$\frac{\delta l}{l} = \frac{J_\infty^2}{2G}\{2s_1 - 2(3s_1+s_3)(\alpha^2\beta^2+\beta^2\gamma^2+\gamma^2\alpha^2)\}.$$

$(\delta l/l)$ ist nach Kaya beim Nickel stets negativ und im Durchschnitt etwa gleich $-4\cdot10^{-5}$, während beim polykristallinen Nickel $-3{,}8\cdot10^{-5}$ beobachtet wurde*. Wir wollen so rechnen, als ob Nickel magnetisch isotrop wäre und nach allen kristallographischen Richtungen genau die gleiche negative Magnetostriktion vom Betrag λ_K erlitte.

Dann haben wir also zu setzen:
$$3s_1+s_3=0 \quad \text{oder} \quad s_3 = -3s_1$$
und
$$\lambda_K = \frac{-J_\infty^2}{G}\cdot s_1.$$

Damit sind die drei Konstanten s_1, s_2, s_3 in (4) bestimmt. Wir erhalten somit die „korrigierte Dipolformel":
$$U_{dip} = -\lambda_K\cdot G\cdot[A_{11}+A_{22}+A_{33}-3\{A_{11}\alpha^2+A_{22}\beta^2+A_{33}\gamma^2 + 2A_{12}\alpha\beta+\cdots+\cdots\}], \tag{6}$$
mit deren Hilfe wir nun die Magnetisierung bei starkem Zug behandeln wollen.

§ 2. Die Magnetisierungskurve. Bezeichnen wir mit Z die Zugspannung (parallel der x-Achse), welche auf den Draht wirkt, so wird, wenn Z groß ist gegen die inneren Spannungen des Materials:
$$A_{11} = \frac{Z}{E};\quad A_{22} = A_{33} = -\frac{\mu}{E}\cdot Z;\quad A_{12} = A_{23} = A_{31} = 0$$

* Vgl. Anmerkung § 7.

(E Dehnungsmodul, μ Querkontraktion). Wegen $\beta^2 + \gamma^2 = 1 - \alpha^2$ wird damit aus (5):

$$U_{\text{dip}} = -\lambda_K \cdot Z \cdot \frac{G(1+\mu)}{E}[1 - 3\alpha^2].$$

Nach der elementaren Elastizitätstheorie besteht aber zwischen Schubmodul G und Dehnungsmodul E die Beziehung:

$$G(1+\mu) = \tfrac{1}{2}E.$$

Wenn nun außerdem ein Magnetfeld H in Richtung der positiven x-Achse wirkt, so wird $\cos(J, H) = \alpha$ und somit nach (3):

$$U = -\tfrac{1}{2}\lambda_K Z(1 - 3\alpha^2) - H J_\infty \alpha.$$

Die Magnetisierungsrichtung α als Funktion von H ist bestimmt durch das Minimum von U, also

$$\alpha = \frac{H J_\infty}{3\lambda_K \cdot Z}. \tag{7}$$

Die in Richtung H fallende Komponente J der Magnetisierung wird daher

$$\overline{J} = \frac{J_\infty^2}{3\lambda_K Z} \cdot H. \tag{7a}$$

Im Grenzfall des sehr starken Zuges sind die Weissschen Bezirke ohne äußeres Feld nach (7) sämtlich senkrecht zur Drahtachse orientiert. Wir haben demnach keine Remanenz zu erwarten. Bei Einschaltung des Feldes erhalten wir eine streng geradlinige Magnetisierungskurve, deren Neigung gegen die H-Achse dem Zug umgekehrt proportional ist. Und zwar ist die Suszeptibilität zahlenmäßig festgelegt durch

$$\varkappa = \frac{J_\infty^2}{3\lambda_K Z}, \tag{7b}$$

wo λ_K die im spannungsfreien Material beobachtete Kontraktion bei Sättigung vom Betrag $4 \cdot 10^{-5}$ bedeutet.

Die Feldstärke H_s, bei welcher die Sättigung erreicht ist, ergibt sich nach (7a) zu

$$H_s = \frac{3\lambda_K \cdot Z}{J_\infty}.$$

Setzt man für λ_K und J_∞ ihre Zahlenwerte ein und rechnet Z in Kilogramm pro Quadratmillimeter, so wird

$$H_s \text{ (Gauß)} = 23{,}5 \cdot Z \text{ (kg/mm}^2\text{)}.$$

Im experimentellen Teil wird gezeigt, daß diese Erwartungen der Theorie weitgehend durch die Erfahrung bestätigt werden.

Damit ist es zum ersten Male gelungen, die Magnetisierungskurve eines Ferromagnetikums theoretisch vorauszuberechnen.

§ 3. Die Magnetostriktion von Nickeldraht unter starkem Zug. Der rein experimentell nachgewiesene Zusammenhang

$$\bar{J} = C \cdot \frac{H}{Z} \tag{8}$$

zwischen Magnetisierung, Feld und Zug gewinnt ein ganz besonderes Interesse, wenn man auf ihn die thermodynamische Beziehung zwischen Magnetisierung und Längenänderung anwendet. Betrachten wir nämlich einen Draht von der Länge l und dem Querschnitt 1, auf welchen in Richtung seiner Achse ein Zug Z und ein Magnetfeld H wirkt, so wird (bei konstant gehaltener Temperatur) l und J durch Z und H bestimmt:

$$l = l(H, Z) \quad \text{und} \quad J = J(H, Z).$$

Die bei einer reversiblen isothermen Änderung von l und J zu leistende Arbeit beträgt:

$$Z\,dl + H d(J \cdot l).$$

Nach dem zweiten Hauptsatz muß diese Größe ein vollständiges Differential sein, d. h. es muß gelten

$$\frac{\partial l}{\partial H} = \frac{\partial J \cdot l}{\partial Z},$$

also mit dem empirischen Wert (8) für J und unter Einführung des Dehnungsmoduls E: $\frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial Z} = \frac{1}{E}$:

$$\frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial H} = -\frac{CH}{Z^2}\left(1 - \frac{Z}{E}\right).$$

Da der Zug stets klein gegen den Elastizitätsmodul E ist und da außerdem nur kleine Änderungen von l in Frage kommen, erhalten wir für die ganze, bis zur Sättigung ($H = H_s$) erfolgende Verkürzung unseres Drahtes:

$$\lambda_Z = -\int_{H=0}^{H=H_s} \frac{dl}{l} = \frac{C \cdot H_s^2}{2 \cdot Z^2}.$$

Setzt man hier für H_s den aus (8) folgenden Wert $H_s = Z \cdot J_\infty / C$ ein, so erhalten wir auf diesem rein thermodynamischen Wege für die Konstante C der Gleichung (8) den Wert:

$$C = \frac{J_\infty^2}{2 \cdot \lambda_Z}, \tag{9}$$

während sie nach Ausweis der Versuche [Gleichung (7a)] tatsächlich den Wert

$$C = \frac{J_\infty^2}{3\,\lambda_K}$$

besitzt. Daraus folgt notwendig:

$$\lambda_Z = \tfrac{3}{2}\,\lambda_K. \tag{10}$$

„Die Magnetostriktion bei Nickeldraht unter starkem Zug ist genau 50% größer als diejenige beim spannungsfreien Nickel."

Dieses zunächst überraschende Resultat folgt unmittelbar aus den mitgeteilten Messungen. Es ist gänzlich unabhängig von jeder theoretischen Spekulation*.

Von unserem Standpunkt war dieses Ergebnis vorauszusehen: Wir haben ja behauptet, daß der Draht bei starkem Zug ohne Feld überall senkrecht zur Drahtachse zur Sättigung magnetisiert ist. Nach den Messungen von Kaya haben wir also bereits beim Feld 0 eine solche Magnetostriktion, daß die einzelnen senkrecht zur Achse orientierten Bezirke um λ_K verkürzt sind. Wegen der Gleichberechtigung aller Richtungen in Ebenen senkrecht zur Drahtachse ergibt das eine relative Verkürzung des Durchmessers um $\frac{1}{2}\lambda_K$ und (wegen der Konstanz des Volumens) eine Dehnung um $\frac{1}{2}\lambda_K$ in Richtung der Drahtachse. Wenn wir nun, von diesem Zustand ausgehend, den Draht in der Achsenrichtung magnetisieren, so erhalten wir schließlich eine Kontraktion λ_K. Da wir aber mit einem um $\frac{1}{2}\lambda_K$ gedehnten Draht angefangen haben, so müssen wir im ganzen eine Kontraktion vom Betrag $\frac{1}{2}\lambda_K + \lambda_K = \frac{3}{2}\lambda_K$ beobachten, wie es nach (10) tatsächlich der Fall ist.

Wir erblicken in der Beziehung (10) eine ganz neue experimentelle Bestätigung der Weissschen Behauptung, daß ein Ferromagnetikum, auch wenn es nach außen keine magnetische Wirkung zeigt, doch in seinen einzelnen Bezirken stets zur Sättigung magnetisiert ist. Es dürfte schwer sein, den Faktor $\frac{3}{2}$ anders zu erklären, als eben durch die Annahme, daß der Nickeldraht unter Zug auch ohne Feld schon senkrecht zur Achse magnetisiert ist.

---

* Die Abhängigkeit der Magnetostriktion vom Zug wurde bei Nickeldraht direkt untersucht von B. Wwedensky und I. Simanow, ZS. f. Phys. **38**, 202, 1926, sowie von K. Honda und S. Shimizu, Phil. Mag. **4**, 338, 1902. In beiden Arbeiten wurde tatsächlich ein Anwachsen der Magnetostriktion mit dem Zug bei großen Feldstärken gefunden, wenn auch nicht ganz in der oben angegebenen Größe von 50%. Das ist verständlich, da die von den genannten Autoren verwandten Spannungen (bis zu 6 kg pro Quadratmillimeter) kleiner waren als diejenigen Spannungen, für welche das Grenzgesetz (7a) des Textes eine gute Näherung darstellt.

II. Experimenteller Teil.

§ 4. Ziel und Anordnung der Versuche. Beziehungen zwischen mechanischen und magnetischen Vorgängen sind schon oft experimentell untersucht worden*. Eine in letzter Zeit erschienene Arbeit von Preisach** ist hier besonders bemerkenswert, da sie zum Teil die Anregung für die im folgenden wiedergegebenen Versuche gab***. Diese wurden in der Absicht unternommen, weitere möglichst quantitative Stützen für die in I gegebene Deutung des Magnetisierungsvorganges zu erhalten. Zu diesem Zweck erschien es notwendig, auch Erscheinungen, die schon vielfach experimentell erforscht worden sind, von neuen Gesichtspunkten aus zu untersuchen.

Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, durften wir von der magnetischen Untersuchung von Nickel, das einer Zugbelastung in Feldrichtung unterworfen wird, Ergebnisse in der beabsichtigten Richtung erwarten. Wir haben daher zunächst solche Messungen an Nickeldrähten vorgenommen und gegenüber früheren derartigen Arbeiten besonderen Wert darauf gelegt,

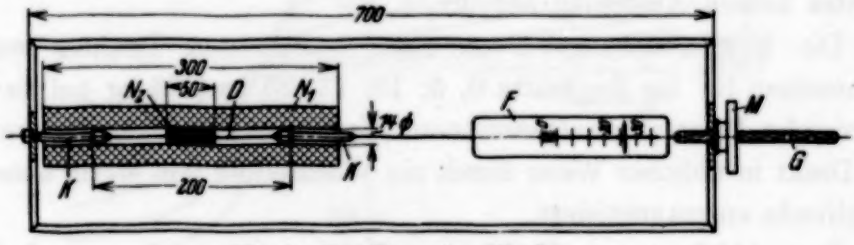


Fig. 1. Der Versuchsaufbau.

die Abhängigkeit der mechanischen Einwirkungen von der Vorbehandlung des Materials zu untersuchen.

Der Versuchsdraht befand sich im Felde einer Magnetisierungsspule N_1 (vgl. Fig. 1), deren Länge 300 mm und deren innerer Durchmesser 14 mm betrug. Diese Größenverhältnisse gewährleisteten für den 200 mm langen und 1 mm Durchmesser starken Draht ein praktisch hinreichend homogenes Feld, das mittels der Beziehung $H = 0{,}4\,\pi\,Ni$ berechnet wurde. Für Feldstärken bis 80 Gauß wurde eine Spule mit der Konstanten $0{,}4\,\pi\,N = 39{,}9$ Gauß/Amp., für größere Felder bis 250 Gauß eine andere mit $0{,}4\,\pi\,N = 118$ Gauß/Amp. benutzt.

Der Draht wurde in einem kräftigen Aluminiumrahmen von Messingklemmvorrichtungen K gehalten und mittels der Federwaage F, der

* Vgl. z. B. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Bd. XV, S. 194ff., sowie insbesondere die ausführliche Darstellung von Auerbach im Graetzschen Handb. d. Elektrot. u. Magn. IV (Leipzig 1920), S. 845ff.

** Franz Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.

*** Vgl. I, S. 268.

Spindel G und Mutter M gespannt. Der Einfluß der Entmagnetisierung durfte wegen der Größenverhältnisse des Versuchsdrahtes unberücksichtigt bleiben.

Die Magnetisierungskurven wurden ballistisch aufgenommen. Diese vielbenutzte Methode soll hier nur kurz angedeutet werden*.

Das Feld der Magnetisierungsspule N_1 wird mittels eines Kurbelwiderstandes sprungweise geändert. Die dadurch erzeugte Änderung der magnetischen Induktion ΔB induziert in der sekundären Wicklung N_2 einen Stromimpuls, der proportional ΔB ist und mit einem ballistischen Galvanometer gemessen wird. Die Magnetisierungskurve erhält man dann additiv aus den einzelnen für ΔB gefundenen Größen.

Um direkt die Magnetisierung $J = B - H/4\pi$ messen zu können, wurde der Einfluß des Feldes auf den ballistischen Ausschlag wie in der Preisachschen Arbeit durch eine veränderliche gegenseitige Induktivität kompensiert, so daß eine Feldänderung bei Abwesenheit des Versuchsdrahtes keinen Ausschlag hervorrief.

Die Magnetisierungskurven eines bestimmten Drahtes wurden im allgemeinen für die Zugkräfte 0, 5, 10, 15, 20 und 25 kg bei zu- und abnehmender Belastung aufgenommen. Vor jeder Belastungsänderung wurde der Draht in üblicher Weise durch ein Wechselfeld von stetig abnehmender Amplitude entmagnetisiert.

Zum Abhören von Barkhauseneffekten wurde die von J. Pfaffenberger** angegebene Versuchsanordnung benutzt.

§ 5. Vorbehandlung der Drähte. Wir wollen aus unseren Versuchen vier besonders kennzeichnende Vorbehandlungszustände herausgreifen.

Draht A bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial, technisch reinem, hartgezogenem Nickeldraht von unbekanntem Ziehgrad.

Draht B wurde eine Stunde bei 800 bis 820° C im Vakuum geglüht und im Ofen langsam gekühlt. Um ein Verbiegen des Drahtes zu vermeiden, befand sich dieser während des Glühens in einem Porzellanröhrchen, da das sonst erforderliche nachträgliche Ausrichten Biegungsspannungen und Verfestigungsvorgänge bewirkt, deren ungünstiger Einfluß durch entsprechende Versuche festgestellt werden konnte.

Draht C wurde nach gleicher Vorbehandlung von 1,15 auf 0,98 mm Durchmesser ohne Düsen durch Zug gereckt und

Draht D nach gleicher Glühbehandlung von 1,15 auf 0,97 mm Durchmesser durch die Düsen eines Zieheisens gezogen.

---

* Näheres siehe z. B. in F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik.

** J. Pfaffenberger, Ann. d. Phys. **87**, 737, 1928.

§ 6. Versuchsergebnisse. Die zunächst nur bis zu einer Feldstärke von etwa 80 Gauß aufgenommenen Magnetisierungskurven sind — auf CGS-Einheiten bezogen — in den Fig. 2, 3 und 4 wiedergegeben*. Der Übersichtlichkeit wegen wurde nur ein Zweig der Hysteresisschleife eingezeichnet und auf die Wiedergabe der Nullkurve verzichtet. Da der Magnetisierungsverlauf der gezogenen Drähte *A* und *D* fast übereinstimmt, wurde in der Fig. 2 nur eine für das Folgende wichtige Kurve des Drahtes *D* dargestellt.

Die Messungen bestätigen die bekannte Tatsache, daß ein in Feldrichtung wirkender Zug die Magnetisierbarkeit von Nickel erschwert**. Der Einfluß

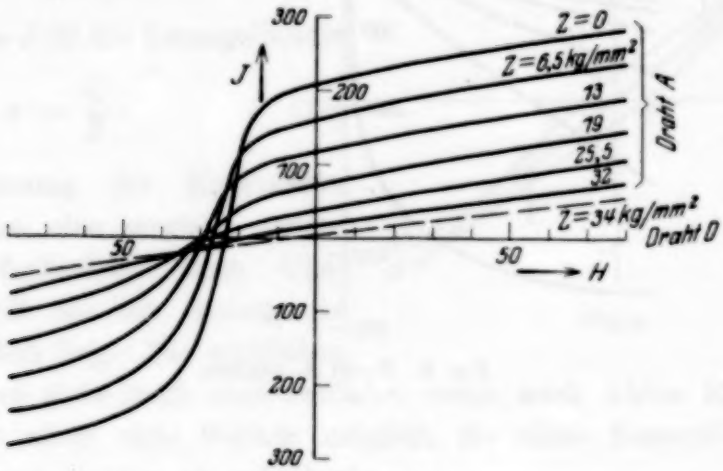


Fig. 2. Draht *A* und *D*, hartgezogen.

der Zugspannung Z auf den Verlauf der Magnetisierungskurven hängt, wie aus den Fig. 2 bis 4 ersichtlich, stark von der Vorbehandlung des Materials ab. Für $Z = 0$ schwanken die Koerzitivkräfte der vier Proben zwischen 1 und 36 Gauß. Wir können also deutliche Unterschiede im magnetischen Ausgangszustand feststellen.

Um so bemerkenswerter ist es, daß diese bei wachsendem Zuge allmählich verschwinden. Die Kurvenscharen *B* und *C*, die für $Z = 0$ gerade die größten Unterschiede hinsichtlich der magnetischen Härte zeigen, verlaufen etwa von $Z = 20$ kg/mm² ab fast gleich. Sie nähern sich einer Grenzkurve, die in einer durch den Koordinatenanfangspunkt gehenden Geraden besteht.

---

* Beim stärksten hier angewandten Zug betrug im Falle der Fig. 3 und 4 die Remanenz noch etwa 2 Gauß.

** Vgl. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Bd. XV, S. 198.

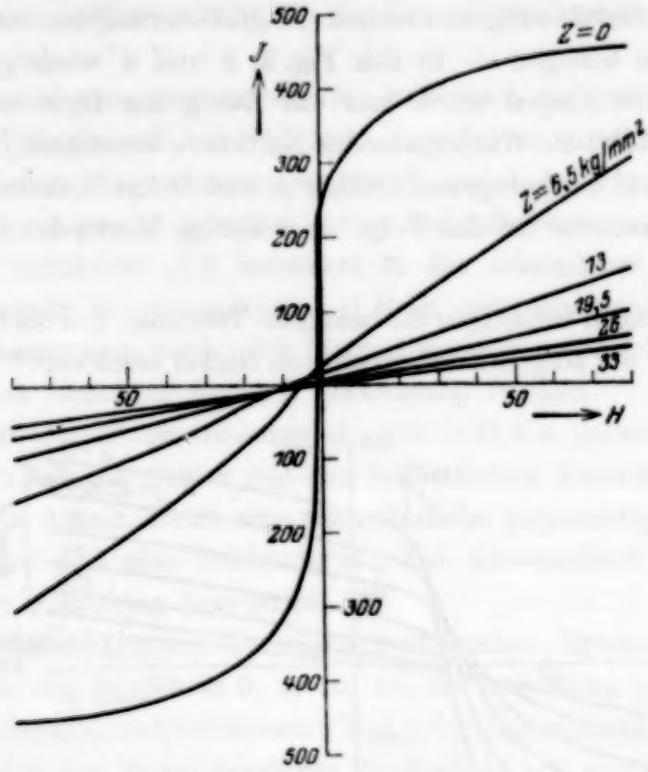


Fig. 3. Draht *B*, geglüht.

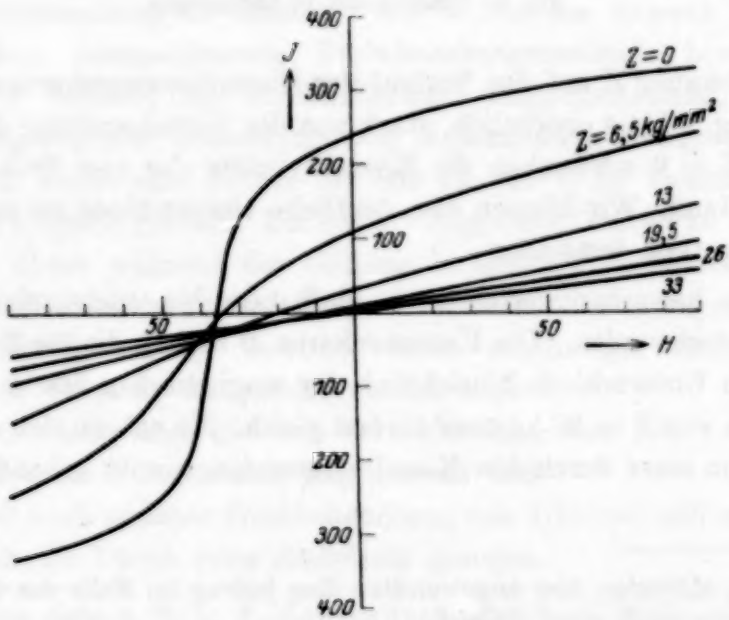


Fig. 4. Draht *C*, gereckt.

Die hartgezogenen Drähte A und D nähern sich langsamer dem linearen Verlauf. Draht D erreicht bei $Z = 34$ kg/mm² nahezu die gleiche Magnetisierbarkeit wie B und C, das Ausgangsmaterial A ist jedoch auch bei $Z = 32$ kg/mm² noch merklich von B, C und D verschieden. Die Betrachtung der Fig. 2 bis 4 zeigt bereits, daß der Anstieg der Magnetisierungsgeraden, also die Suszeptibilität $\varkappa$, bei starkem Zug näherungsweise umgekehrt proportional der angelegten Zugspannung Z ist. Wir erhalten also die im theoretischen Teil abgeleitete Beziehung (8):

$$J = C \cdot \frac{H}{Z},$$

oder mit $\varkappa = J/H$ die Suszeptibilität

$$\varkappa = \frac{C}{Z}. \qquad (11)$$

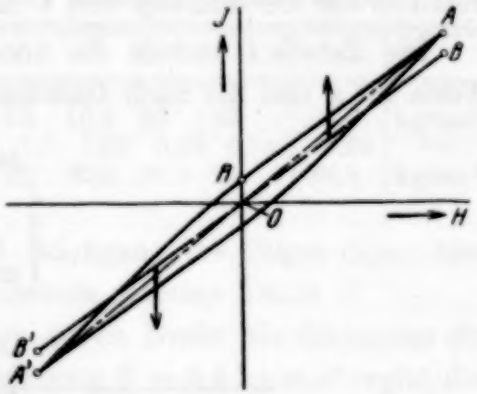


Fig. 5.

Zur Bestimmung der Konstanten $C = \varkappa \cdot Z$ ist eine gewisse Extrapolation erforderlich, denn Gleichung (8) gilt nur als Grenzgesetz für sehr großen Zug. Die wirklichen Kurven zeigen stets noch eine endliche, wenn auch kleine Krümmung. Daher ist es nicht ohne Willkür möglich, die ideale Suszeptibilität aus den gemessenen Kurven zu entnehmen.

Die Gleichung (8) stellt eine Magnetisierung ohne irreversible Vorgänge dar. Die gemessenen Kurven bestehen dagegen aus reversiblen und irreversiblen Teilen (vgl. Fig. 5). Barkhauseneffekte treten zwischen R und A', aber nicht zwischen A und R auf. Für die (halbe) Magnetisierungskurve ARA' ist die Suszeptibilität $\varkappa$ daher nicht absolut konstant. Obgleich ihre Schwankungen bei sehr starkem Zuge praktisch unwesentlich sind, wollen wir uns überlegen, ob die gesuchte Suszeptibilität $\varkappa$ etwa dem Anstieg der Mittellinie $A'OA$ oder dem des reversiblen Teiles RA entspricht.

Stellt $B'OB$ eine vollständig reversible Magnetisierung nach Gleichung (8) für eine bestimmte Zugspannung dar, so werden die praktisch nicht vermeidbaren Barkhauseneffekte, die im wesentlichen in der angegebenen Pfeilrichtung wirken, die Gerade $B'OB$ unter Aufspaltung in die Lage $A'OA$ der Mittellinie überführen. Wir erblicken eine Bestätigung dieser Ansicht in dem Verlauf der bei größeren Feldstärken und gleicher Belastung aufgenommenen Kurven, von denen eine zusammen mit der bei kleinerem Felde erhaltenen in Fig. 6 wiedergegeben ist. Da

die meisten Barkhauseneffekte hier erst bei Feldstärken über 80 Gauß auftraten, ist die oben angedeutete Drehung der Mittellinie eingetreten. Während die Richtungen OA und OA_1 noch wesentlich verschieden sind, stimmen diejenigen von RA und R_1A_1 fast überein. Man wird daher berechtigt sein, näherungsweise die mittlere Neigung des reversiblen Teiles RA der gemessenen Kurven als Suszeptibilität $\varkappa$ in die Gleichung (11) einzusetzen, diesen Wert also dem Anstieg der Mittellinie OA vorzuziehen.

Stark von der linearen Form abweichende Kurven dürfen natürlich trotzdem zur Berechnung von C nicht benutzt werden.

Die Tabelle 1 enthält die unter diesen Voraussetzungen gefundenen Werte für $\varkappa$ und die nach Gleichung (11) berechneten Größen $C = \varkappa \cdot Z$.

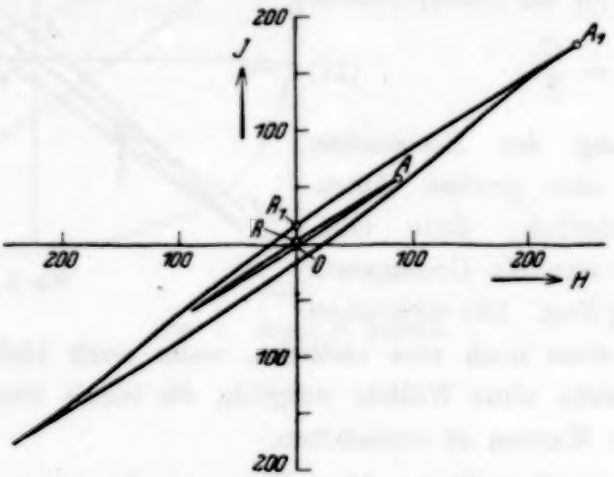


Fig. 6. Zwei Magnetisierungskurven des Drahtes B bei $Z = 34$ kg/mm².

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die entsprechenden aus dem Anstieg der Mittellinie berechneten Werte wiedergegeben. Beide Methoden liefern für hinreichend starken Zug nur geringe Unterschiede der Konstanten C.

Die Ergebnisse sind mit einem Meßfehler von etwa 5% behaftet. Sie werden später eingehender erörtert. Vorläufig können wir feststellen, daß C für hinreichend große Zugspannungen nahezu konstant ist und nur wenig von der Vorbehandlung des Materials abhängt.

Die in Fig. 6 dargestellte Kurve zeigt, daß auch bei Feldstärken bis 250 Gauß der lineare Charakter der Magnetisierung erhalten bleibt.

Die infolge ihrer Vorbehandlung verfestigten Drähte A, C und D lieferten bei Hin- und Rückgang der Belastung in allen Stufen die gleichen Kurven; sie verhielten sich also elastisch. Der geglühte Draht B wurde durch die angelegte Zugspannung um etwa 10% seiner Länge gereckt

Tabelle 1.

Berechnung der Größe C in Gleichung (8) unter Benutzung der Richtung A R in Fig. 5.

	A	B				C				D	
Z	32	6,5	13	19,5	26	33	13	19,5	26	33	34	kg/mm²
$\varkappa$	0,75	3,4	1,75	1,13	0,79	0,62	1,25	0,95	0,73	0,62	0,65	—
C	24	22	23	22	20,5	20,5	16	18,5	19	20,5	22	kg/mm²

Tabelle 2.

Berechnung von C unter Benutzung der Richtung O A in Fig. 5.

	A	B				C				D	
Z	32	6,5	13	19,5	26	33	13	19,5	26	33	34	kg/mm²
$\varkappa$	0,94	3,8	1,95	1,25	0,87	0,64	1,6	1,05	0,78	0,64	0,69	—
C	30	25	25	24,5	22,5	21	21	20,5	20,5	21	23,5	kg/mm²

und dadurch verfestigt. Er zeigte bei Rückgang des Zuges daher fast das gleiche Verhalten wie der von vornherein gereckte Draht C.

Trotz plastischer Verformung ist für diesen Draht die Gleichung (8) besonders gut erfüllt. Bereits die Zugspannung $Z = 6{,}5$ kg/mm² ergibt die Konstante $C = 22$. Die Erklärung dafür liegt wohl darin, daß neben plastischen Vorgängen zur Aufnahme des äußeren Zuges stets auch die entsprechende elastische Dehnung auftreten muß.

§ 7. Die Magnetostriktion. Die im theoretischen Teil aufgestellte Beziehung zwischen Magnetostriktion und Magnetisierung von Nickel unter Zug soll nun mit Hilfe unserer Versuchsergebnisse nachgeprüft werden.

Die Magnetostriktion ergab sich aus Gleichung (7 b) zu

$$\lambda_K = \frac{J_\infty^2}{3\varkappa \cdot Z} = \frac{J_\infty^2}{3C}.$$

Da sich die Magnetisierung der Drähte B und C am besten der linearen Form nähert, setzen wir den Wert $C = 20{,}5 \pm 1$ kg/mm² bzw. $C = 20{,}5$ $0{,}98 \cdot 10^8$ dyn/cm² in diese Gleichung ein. Mit $J_\infty = 480$* erhalten wir

$$\lambda_K = (3{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5}.$$

Dieser Zahlenwert für die bei Sättigung erreichte Magnetostriktion des unbelasteten Nickels stimmt gut mit den früheren direkten Messungen verschiedener Forscher** überein.

---

* Nach P. Weiss. Dagegen gibt Gumlich im Landolt-Börnstein den etwas höheren Wert $J_\infty = 509$.

** Vgl. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Bd. XV, S. 203 (dort auch weitere Literaturangaben).

§ 8. Deutung der Versuchsergebnisse. Wenn die Gleichgewichtslagen der magnetischen Bezirke von den elastischen Gitterverzerrungen abhängen, so ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit, die gemessenen Magnetisierungskurven mit der Verteilung der inneren Materialspannungen in Verbindung zu bringen.

Die vier untersuchten Proben befanden sich sicher infolge ihrer Vorbehandlung in verschiedenen Eigenspannungszuständen und zeigten auch deutlich entsprechende Unterschiede in ihrem magnetischen Verhalten. Dadurch, daß wir den Einfluß der Eigenspannungen durch hinreichend starken Zug herabsetzten, konnten wir unsere Versuchsbedingungen auf einfachere, von einem bekannten Spannungszustand beherrschte Verhältnisse zurückführen. Wenn jedoch der äußere Zug noch nicht ausreichte, die inneren Spannungen zu überdecken, erhielten wir für jede Vorbehandlung, also entsprechend für jeden Eigenspannungszustand, einen anderen Verlauf der Magnetisierung.

Wir wollen untersuchen, inwiefern wir dieses verschiedene Verhalten der vier Drähte gegenüber der Größe des angelegten Zuges auf den inneren Spannungszustand zurückführen können.

Draht B. Wir wollen zunächst die Magnetisierungskurven des geglühten Drahtes *B* deuten (vgl. Fig. 3).

Der Glühprozeß hat die Eigenspannungen beseitigt, so daß ein Zug von 6,5 kg/mm² bereits nahezu lineare Magnetisierung hervorruft und die Beziehung $J = C \cdot H/Z$ gut erfüllt (vgl. Tabelle 1).

Wie in I gezeigt wurde, muß die Koerzitivkraft gleichzeitig mit den Eigenspannungen verschwinden, wenn der Magnetisierungsvorgang nur von der elastischen Verspannung des Materials beherrscht wird. Die Koerzitivkraft unseres ausgeglühten Drahtes beträgt dagegen 1 Gauß. Bei größerer Reinheit des Materials erreicht man allerdings noch kleinere Werte. Gumlich erhielt für reinstes Elektrolyteisen nach sorgfältiger Glühbehandlung eine Koerzitivkraft von 0,15 Gauß. Da jedoch selbst Einkristalle erhebliche Koerzitivkräfte aufweisen*, muß man annehmen, daß der Magnetisierungsvorgang nur dann wesentlich von den Gitterverzerrungen bestimmt wird, wenn diese hinreichend groß sind, diejenigen thermischen und anderen Einflüsse zu überwiegen, die die Magnetisierung des ausgeglühten spannungsfreien Materials beherrschen.

Die für $Z = 0$ erhaltene Kurve des Drahtes *B* können wir daher nicht quantitativ deuten. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse dürfen wir jedoch

* N. Sizoo, ZS. f. Phys. **57**, 106, 1929.

annehmen, daß bereits kleine Eigenspannungen den Magnetisierungsvorgang wesentlich bestimmen.

Die Drähte A, C und D. Während der geglühte Draht *B* durch ein Feld von 80 Gauß magnetisch fast gesättigt werden konnte ($J_\infty = 480$), sind zur Sättigung der übrigen Drähte *A*, *C* und *D* bedeutend stärkere Felder notwendig, denn die durch Eigenspannungen hrevorgerufenen elastischen Gegenkräfte erschweren die Magnetisierbarkeit. Auf starke Eigenspannungen deuten außerdem die hohen Koerzitivkräfte der für $Z = 0$ erhaltenen Kurven hin (vgl. I, S. 266).

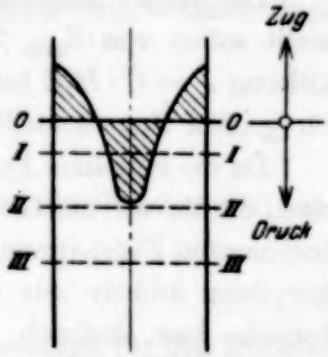


Fig. 7. Verteilung der Axialspannungen über den Drahtquerschnitt (Schema).

Aus Tabelle 1 und den Fig. 2 und 4 ist ersichtlich, daß wir experimentell drei ausgezeichnete Bereiche des äußeren Zuges unterscheiden können, und zwar

1. schwache Zugspannungen, die noch nicht imstande sind, eine lineare Magnetisierung hervorzurufen;

2. mittlere Zugspannungen, die lineare Kurven ergeben, jedoch nicht den Grenzwert der Konstanten *C* liefern, und

3. starke Zugspannungen, bei denen die Gleichung (8) in der bisher benutzten Form quantitativ erfüllt wird.

Wir wollen jetzt versuchen, diese drei Bereiche mit Hilfe eines einfachen „Spannungsmodells" (Fig. 7) zu erklären. Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst einen Draht, der nur axiale innere Zug- und Druckspannungen enthält (Fig. 7). Unsere Überlegungen lassen sich später auf einen allgemeineren Eigenspannungszustand übertragen.

Die Fig. 7 stellt eine Verteilung der axialen Eigenspannungen über einen Drahtquerschnitt dar. Bei der Vorgabe einer solchen willkürlichen Verteilung ist man natürlich an die Gleichgewichtsbedingungen gebunden.

Wird den inneren Spannungen ein äußerer Zug überlagert, so entspricht das in unserem Modell (Fig. 7) einer Verschiebung der Bezugslinie aus der ursprünglichen Lage 0 — 0 in die Lagen I — I, II — II usw. Dadurch wird die Zahl der zur Drahtachse parallel gerichteten Bezirke vermindert zugunsten der Zahl der lotrecht stehenden, da sich im Nickel die Bezirke in die Richtung der größten Stauchung einstellen. Ein linearer Verlauf der Magnetisierungskurve ist nur bei einer zur Feldrichtung lotrechten Ausgangslage aller Bezirke, in unserem Falle also bei rein axialer Dehnung, möglich. Im Modell (Fig. 7) wird diese Bedingung von dem-

jenigen „kritischen" Zuge Z_{krit} an erfüllt, dessen Betrag den der größten inneren Druckspannung hinreichend* übersteigt (Lage II — II).

Schwache Zugspannungen (Lage I — I) sind offenbar noch nicht imstande, die Eigenspannungen so weit zu kompensieren, daß in allen Bezirken axiale Dehnungen auftreten. Diesen Bereich des „schwachen Zuges" wollen wir später diskutieren.

Die lineare Magnetisierung des Drahtes C befriedigt die Gleichung (8) nicht sofort von $Z_{krit} \approx 13\,kg/mm^2$ ab. Wir werden sehen, daß die Beziehung $J = C \cdot H/Z$ tatsächlich auch für $Z > Z_{krit}$ nur ein Grenzgesetz für großen Zug darstellt.

Da die einzelnen Punkte des Querschnitts verschieden stark verspannt sind, dürfen wir die Gleichung (8) jeweils nur auf einen Bereich mit einer bestimmten Zugspannung Z anwenden. Die Magnetisierungskurve erhalten wir dann additiv aus den Einzelkurven der verschiedenen Spannungsbereiche bzw. dadurch, daß wir in die Gleichung $J = C \cdot H/Z$ statt des äußeren Zuges, der gleich dem Mittelwert Z_m der wirksamen Spannungen ist, entsprechend den Mittelwert $\overline{1/Z}$ einsetzen. Es ergibt sich:

$$J = C \cdot H \cdot \overline{1/Z}$$

mit

$$\overline{1/Z} = \frac{\int_{Z_{min}}^{Z_{max}} \frac{n(Z)}{Z}\, dZ}{\int_{Z_{min}}^{Z_{max}} n(Z)\, dZ}.$$

Die Verteilungsfunktion $n(Z) \cdot dZ$ ist der auf die Volumeneinheit bezogene Bruchteil derjenigen Bezirke, deren Spannungen zwischen Z und $Z + dZ$ liegen. Daraus folgt

$$\int_{Z_{min}}^{Z_{max}} n(Z)\, dZ = 1 \tag{12}$$

und

$$J = C \cdot H \cdot \int_{Z_{min}}^{Z_{max}} \frac{n(Z)}{Z}\, dZ. \tag{13}$$

Wir können diese Beziehung durch den Ansatz

$$J = C \cdot \frac{H}{Z_{res}}$$

* Vgl. § 8 (Draht B).

in die Form der Gleichung (8) überführen, wenn wir den „resultierenden Zug" durch

$$Z_{\mathrm{res}} = \frac{1}{\int\limits_{Z_{\min}}^{Z_{\max}} \frac{n(Z)}{Z}\, dZ}$$

definieren. Für die mittlere Zugspannung, die gleich dem äußeren Zuge ist, gilt mit (12)

$$Z_m = \int\limits_{Z_{\min}}^{Z_{\max}} Z \cdot n(Z)\, dZ.$$

Die äußere Zugspannung Z_m darf also nur dann in die Gleichung (8) eingesetzt werden, wenn $Z_m = Z_{\mathrm{res}}$ bzw.

$$1/Z_m = \overline{1/Z} \tag{14}$$

ist. Diese Bedingung ist im einachsigen Spannungszustand für den trivialen Fall $Z = \mathrm{const}$, der praktisch bei der Magnetisierung des Drahtes B vorlag, erfüllt. Bei beliebiger Spannungsverteilung ist Gleichung (14) ein Grenzgesetz für starken Zug. Je mehr der äußere Zug die Größe der Eigenspannungen übersteigt, desto kleiner werden relativ die Schwankungen um den Mittelwert Z_m und desto eher wird daher die Beziehung $Z \approx Z_m = \mathrm{const}$ und damit auch die Gleichung (14) als Grenzgesetz befriedigt.

Um diese Verhältnisse zahlenmäßig abschätzen zu können, wollen wir unser Modell (Fig. 7) noch dadurch spezialisieren, daß wir $n(Z) = n = \mathrm{const}$ setzen. Für einen rechteckigen Querschnitt ergibt diese Bedingung die in Fig. 8 dargestellte lineare Spannungsverteilung.

Aus Gleichung (12) erhalten wir dann

$$n = \frac{1}{Z_2 - Z_1} \quad (Z_1 = Z_{\min},\ Z_2 = Z_{\max})$$

(vgl. Fig. 8). Gleichung (13) geht in die Form

$$J = \frac{C \cdot H}{Z_2 - Z_1} \int\limits_{Z_1}^{Z_2} \frac{dZ}{Z} = \frac{C \cdot H}{Z_2 - Z_1} \ln \frac{Z_2}{Z_1}$$

über. Somit gilt

$$\frac{1}{Z_{\mathrm{res}}} = \frac{1}{Z_2 - Z_1} \cdot \ln \frac{Z_2}{Z_1}. \tag{15}$$

Für starken äußeren Zug ($Z_2 - Z_1 \to 0$) erhalten wir mit $Z_m = Z_2 + Z_1/2$ die erwartete Grenzbeziehung

$$\lim_{Z \to \infty} Z_{\mathrm{res}} = Z_m.$$

Wir wollen nun untersuchen, ob wir die Abweichungen vom Grenzwert $C = 20{,}5 \pm 1\ \mathrm{kg/mm^2}$, die bei der Berechnung in Tabelle 1 auftraten, durch den Unterschied zwischen Z_{res} und Z_m erklären können.

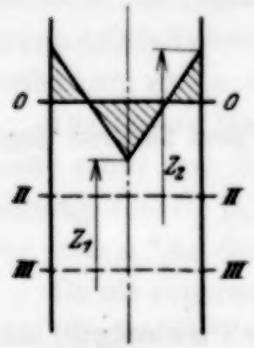


Fig. 8.
Schema einer linearen Spannungsverteilung über einen Rechteckquerschnitt.

Wir halten vorläufig zur Abschätzung noch an unserem Modell mit linearer, einachsiger Spannungsverteilung fest und bezeichnen mit

$$\tau = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_m}$$

das Verhältnis der größten im Material vorhandenen Spannungsdifferenz zur angelegten Zugspannung. Dann folgt aus (15):

$$\frac{Z_m}{Z_{res}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1 + \frac{\tau}{2}}{1 - \frac{\tau}{2}} = 1 + \frac{1}{12}\tau^2 + \frac{1}{80}\tau^4 + \cdots \quad (16)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung (16) können wir abschätzen, wie klein τ werden muß, damit der Unterschied zwischen Z_{res} und Z_m 5% nicht übersteigt. Es ergibt sich

$$\tau < \tfrac{2}{3} \qquad \text{für} \qquad \left|\frac{Z_{res}}{Z_m}\right| < 1{,}05.$$

Das Verhältnis $\tau = \frac{2}{3}$ ist in Fig. 8 maßstäblich dargestellt. Erst von derjenigen äußeren Zugspannung an, die der Lage III — III der Bezugslinie (vgl. oben) entspricht, darf man Z_{res} in Gleichung (8) durch Z_m ersetzen, ohne einen größeren Fehler als 5% zu erhalten. $\tau = 1$ ergibt 10%, $\tau = 1{,}2$ (Lage II — II) 15% Fehler.

Für einachsige Spannungsverteilungen, die sich weniger dicht um den Mittelwert Z_m gruppieren (Rechteckverteilung), ergeben sich etwas kleinere Werte für τ, wenn der Fehler wieder unter 5% bleiben soll. In unserem modellmäßigen einachsigen Spannungszustand gilt stets $Z_{res} < Z_m$, im allgemeinen auch $Z_{res} > Z_m$.

Wir glauben, die Größe der Abweichungen der Konstanten C, die nur wenig von der Art der Spannungsverteilung abhängt, bereits durch unsere vereinfachten Annahmen befriedigend erklärt zu haben.

Nach der Untersuchung der starken und mittleren Zugspannungen betrachten wir schließlich den Bereich des schwachen äußeren Zuges ($Z < Z_{krit}$), in dem die Magnetisierung noch nicht linear verläuft.

Im allgemeinen sind bei einachsiger Eigenspannungsverteilung (Fig. 7) nicht beliebige elastische Vorzugsrichtungen der Weissschen Bezirke möglich.

Diese stehen vielmehr bei Abwesenheit eines äußeren Feldes entweder lotrecht oder parallel zur Drahtachse. Das gilt übrigens auch für einen allgemeineren Eigenspannungszustand, sofern nur eine Hauptspannungsachse mit der Drahtachse übereinstimmt. Zwischen den Zug- und Druckgebieten sind im allgemeinen noch Bezirke mit sehr kleiner Verspannung vorhanden, deren Magnetisierung nicht von den elastischen Gitterverzerrungen bestimmt wird (vgl. § 8, Draht *B*). Wir wollen annehmen, daß die Zahl dieser letztgenannten Bezirke so klein gegenüber der Gesamtzahl ist, daß wir sie für eine rohe Beschreibung der Kurven unberücksichtigt lassen dürfen.

Die Magnetisierungskurve des einachsig verspannten Drahtes (Fig. 7) erhalten wir dann additiv aus den Kurven der beiden Gebiete. Die „Druckbezirke" liefern Rechteckschleifen verschiedener Breite, denen sich die lineare Magnetisierung der „Zugbezirke" überlagert. Eine solche Magnetisierungskurve ist in Fig. 9 für den Fall nur eines homogenen Druckbezirks dargestellt.

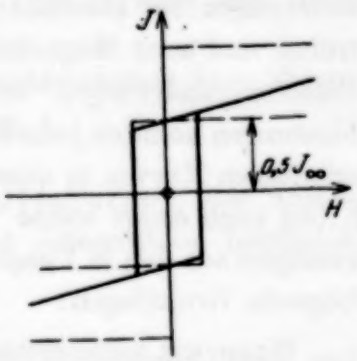


Fig. 9.
Schema einer Magnetisierungskurve, welche durch Überlagerung eines Druckbezirks und reiner Zugbezirke entsteht.

Bezeichnen wir den auf die Volumeneinheit bezogenen Bruchteil der Druckbezirke mit n_p (parallel) und den der Zugbezirke mit n_l (lotrecht), so ist die Remanenz $R = n_p \cdot J$ $(n_p + n_l = 1)$. Für unser spezialisiertes Modell (Fig. 8) gilt wie bei isotroper Verteilung* $n_p = 0{,}5$ bei $Z = 0$, also $R = 0{,}5 \cdot 480 = 240$. Die für $Z = 0$ gemessenen Beträge der Remanenz liegen für alle Drähte nahe bei diesem Wert.

Durch einen äußeren Zug wird die Zahl n_p zugunsten der Zahl n_l vermindert. Das entspricht in Fig. 9 einer Verkleinerung der Rechteckhöhe. Die Vergrößerung des Anstiegs der überlagerten Geraden infolge des Anwachsens der Zahl n_l wird dagegen je nach der Spannungsverteilung mehr oder weniger durch den gleichzeitig in den Zuggebieten wachsenden „resultierenden" Zug kompensiert. Es ist daher speziell möglich, daß die Magnetisierungskurven für $Z < Z_{krit}$ in ihren reversiblen Teilen linear und parallel verlaufen. Diese Erscheinung tritt besonders bei den Kurven der gezogenen Drähte *A* und *D* sehr deutlich auf und bleibt auch bei Feldstärken bis 250 Gauß erhalten.

Mit Hilfe eines einfachen Spannungsmodells konnten wir unsere Magnetisierungskurven in vielen Einzelheiten deuten. Die Übertragung

* Vgl. I, S. 267.

dieser Überlegungen auf allgemeinere Spannungszustände ändert unsere Ergebnisse auch quantitativ nicht wesentlich. Wir wollen daher vorläufig, trotz einiger günstiger Vorversuche, auf eine eingehendere Abschätzung der Spannungsverteilungen verzichten. Wir sind der Meinung, daß dafür erst umfangreichere experimentelle Unterlagen geschaffen werden müssen.

§ 9. Magnetisierungsänderungen bei konstantem Feld infolge wechselnder Belastung. Die Magnetisierungskurven der Fig. 2 bis 4 wurden durch Feldänderungen bei konstant gehaltener Zugbelastung aufgenommen. Schon früher sind auch Magnetisierungsänderungen untersucht worden, die durch Belastungsänderungen bei konstantem Felde entstehen*. Derartige Messungen konnten jedoch meistens nicht mit den bei konstanter Belastung erhaltenen Kurven in quantitativen Zusammenhang gebracht werden. Wir haben auch einige solche Versuche angestellt, da diese Erscheinungen sich zwanglos aus den in I gegebenen Vorstellungen ergeben. Die Theorie liefert folgende Grundlagen:

Wenn wir voraussetzen, daß die Magnetisierungsschleife stets bis zur Sättigung durchlaufen wird, so entspricht auf den reversiblen Kurventeilen, die keine Barkhausensprünge aufweisen, jeder Belastung bei gegebenem konstanten Felde eine bestimmte Magnetisierung. Bei einer Belastungsänderung drehen sich die Weissschen Bezirke stetig aus der alten in die neue Gleichgewichtslage, falls wir innerhalb der reversiblen Gebiete bleiben. Diese Magnetisierungsänderung muß der Richtung und Größe nach mit der entsprechenden Ordinatendifferenz der bei konstanter Belastung aufgenommenen Kurven übereinstimmen. Sie wird diesen Wert jedoch nicht erreichen, wenn der Versuchsdraht vorher nicht gesättigt wurde, da die in diesem Falle noch nicht umgesprungenen Bezirke bei einer Belastungsänderung den übrigen entgegenwirken und dadurch den Effekt verkleinern. Oder allgemeiner ausgedrückt: Quantitative Übereinstimmung dürfen wir nur dann erwarten, wenn Kurven und mechanisch erzeugte Änderungen jeweils bei gleichem Sättigungsgrad aufgenommen wurden. Unter Sättigungsgrad verstehen wir hier das Verhältnis der umgeklappten zu den gesamten Bezirken.

Anderenfalls erhalten wir Abweichungen, deren Größe im Rahmen unserer Vorstellungen aus dem Sättigungsgrad berechnet werden kann. Bei einem entmagnetisierten Draht speziell ist keine mechanische Magnetisierung zu erwarten.

---

* Vgl. z. B. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Bd. XV, S. 199ff. und J. A. Ewing, Magnetische Induktion, S. 211ff.

Werden die Untersuchungen auch auf die irreversiblen Kurventeile ausgedehnt, so überlagern sich den stetigen Drehungen der Bezirke unstetige, mechanisch erzeugte Barkhausensprünge.

Auf das Zusammenwirken dieser verschiedenen Vorgänge wird es zurückzuführen sein, daß frühere experimentelle Ergebnisse oft unübersichtlich und dadurch quantitativ unbefriedigend ausfielen.

Wir haben durch einige Vorversuche lediglich festgestellt, daß eine wechselnde Belastung im wesentlichen so wirkt, wie es nach den theoretischen Vorstellungen zu erwarten war.

Eine Mitteilung des vervollständigten Versuchsmaterials über diesen Gegenstand soll bei nächster Gelegenheit erfolgen.

Wir möchten schließlich Herrn Dr. J. Pfaffenberger, der unsere Arbeit in großzügigster Weise mit Rat und Tat unterstützte, herzlichst danken.

Institut für theoretische Physik an der Techn. Hochschule Berlin und AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf, im Juli 1930.

Intensität und natürliche Breite des blauen Cäsiumdubletts. I.

Von **Wilhelm Schütz** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1930.)

Die Gesamtabsorption unter Berücksichtigung des Dopplereffekts in Abhängigkeit von der Anzahl der Dispersionselektronen auf dem Wege des Lichtstrahles wird graphisch bzw. rechnerisch ermittelt. Besonders bemerkenswert ist das neu erschlossene Übergangsgebiet zwischen den Gültigkeitsbereichen der beiden von Ladenberg und Reiche für sehr schwache und starke Absorption angegebenen Grenzgesetze. In diesem Übergangsgebiet ist die Gesamtabsorption praktisch unabhängig von der Anzahl der Dispersionselektronen. Die Methode, die Verhältniszahl der für das blaue Dublett verantwortlichen Dispersionselektronen aus der Gesamtabsorption in reinem Cäsiumdampf zu bestimmen, hat sich als ungeeignet erwiesen. Aus der Magnetorotation ergibt sich als vorläufiges Ergebnis ein voraussichtlich unterer Grenzwert 3,6. Die Kombination der Gesamtabsorption mit der aus der Magnetorotation ermittelten Anzahl der Dispersionselektronen ergibt für die natürliche Breite der Linien den Wert $\omega'_0 = 2{,}5 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1} = 0{,}24\,\omega'_{\mathrm{klass}}$. Wegen der aus der Hyperfeinstruktur resultierenden Unsicherheit der mitgeteilten Zahlenwerte wird die Untersuchung fortgesetzt.

§ 1. *Einleitung.* Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind mit der Absicht begonnen worden, das Intensitätsverhältnis des blauen Cäsiumdubletts 4593/55 unter physikalisch definierten Versuchsbedingungen zu ermitteln. Unter den Emissionsbedingungen gefärbter Flammen erscheint das Intensitätsverhältnis V durch die übereinstimmenden Ergebnisse von Filippow*, Hagenow und Hughes**, Kohn und Jakob***, insbesondere durch die systematischen Untersuchungen des zuletzt genannten, sichergestellt, die Beobachtungen führen zum Wert $V = 4$. (Demgegenüber stehen die ebenfalls in Emission gemessenen Werte von Dorgelo**** $V = 2$, von Sambursky† $V = 5$ und von Bleeker†† $V = 5{,}5$.) In Absorption ermittelten Füchtbauer und Hofmann††† bei einem durch die Beobachtungsmethode geforderten Fremdgasdruck > 2 Atm. den Wert 3; Füchtbauer und Wolff†††† fanden bei der Anregung von Cs-Dampf

---

* A. Filippow, ZS. f. Phys. **36**, 477, 1926; **42**, 495, 1927.

** C. F. Hagenow und A. Ll. Hughes, Phys. Rev. **30**, 284, 1927.

*** H. Kohn und H. Jakob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926; H. Jakob, Ann. d. Phys **86**, 449, 1928.

**** H. B. Dorgelo, Diss. Utrecht 1924.

† S. Sambursky, ZS. f. Phys. **49**, 734, 1928.

†† W. Bleeker, ebenda **52**, 808, 1929.

††† Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

†††† Chr. Füchtbauer und H. W. Wolff, Ann. d. Phys. **3**, 359, 1929.

durch Elektronenstoß $V = 3{,}3$. Aus der anomalen Dispersion bestimmt Roschdestwenski* $V = 4{,}1$, Rasetti** Werte um 3,85. Außerhalb der Fehlergrenze dieser Resultate, die $\pm 10\,\%$ nicht überschreiten dürfte, liegt der als normal angesehene Wert 2 für das V der Alkalidubletts (Na, K, Cs I-Glied der Hauptserie).

Auffallend ist der Mangel an Übereinstimmung, den die unter verschiedenen Versuchsbedingungen erzielten Ergebnisse aufweisen, und der Verdacht ist nicht von der Hand zu weisen, daß dieser Mangel in den Versuchsbedingungen seine physikalische Ursache hat. Begründen läßt sich der Verdacht jedoch nur im Falle des von Füchtbauer und Wolff angegebenen Wertes $V = 3{,}3$. Nach Ladenburg und Reiche*** ist die Helligkeit einer selektiv leuchtenden Dampfschicht der Gesamtabsorption in dieser Schicht proportional. Mit Benutzung der von Füchtbauer und Wolff angegebenen Daten läßt sich aus Fig. 1 dieser Arbeit ablesen, daß die Gesamtabsorption nicht mehr der Anzahl absorbierender Dispersionselektronen streng proportional ist, und zwar wird die stärkere Komponente mehr von der Abweichung betroffen als die schwächere, so daß die Proportionalität voraussetzende Rechnung einen zu kleinen Wert ergibt. (Daten für die Abschätzung nach Füchtbauer und Wolff: $p \sim 10^{-3}$ mm, $t = 130^0$, $l = 0{,}2$ cm, Annahmen: $f_{4593} \sim 1/400$, $f_{4555} \sim 3/400$ und je zwei gleich intensive Hyperfeinstrukturkomponenten, daraus ergibt sich $Nfl_{4593} \sim 4 \cdot 10^9$ und $Nfl_{4555} \sim 12 \cdot 10^9$.) Das gleiche gilt für den Wert 2 von Dorgelo. Ungeklärt bleibt jedoch der von Füchtbauer und Hofmann angegebene Wert 3 und die hohen Werte 5 bzw. 5,5 von Sambursky und Bleeker.

Von dieser Erwägung ausgehend habe ich versucht, reinen Cäsiumdampf im Zustand des thermischen Gleichgewichts zu untersuchen und unter diesen Bedingungen das in Frage stehende V aus der Gesamtabsorption zu ermitteln. Während der Durchführung dieser Untersuchung hat Fermi**** den experimentell gefundenen Werten > 2 eine wertvolle theoretische Begründung gegeben, indem er die Notwendigkeit erkannte, die Ornstein-Burgerschen Intensitätsformeln in Fällen, denen das blaue Cäsiumdublett entspricht, durch höhere Näherungen zu ergänzen, so daß heute keine Veranlassung mehr besteht, an einem $V > 2$ Anstoß zu nehmen.

---

* D. S. Roschdestwenski, Trans. opt. Inst. Petrograd II, **13**, 1, 1921.

** V. Rasetti, Cim. **1**, 115, 1924.

*** R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

**** E. Fermi, ZS. f. Phys. **59**, 680, 1930.

§ 2. *Grundlage der Methode.* Nach Ladenburg und Reiche* versteht man unter Gesamtabsorption den von einer Absorptionslinie aus einem endlichen Bereich eines kontinuierlichen Spektrums in endlicher Schichtlänge absorbierten Energiebetrag und definiert die Gesamtabsorption A durch die Gleichung:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} (J_0 - J_\mu)\, d\mu = J_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - e^{-\frac{2\omega l}{c} n\varkappa}\right) d\mu.$$

Es ist meßtechnisch bequem, den Quotienten A/J_0 als Maß für die Gesamtabsorption zu definieren, da diese Definition von der Notwendigkeit befreit, J_0 absolut zu messen:

$$R = \frac{A}{J_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{2\omega l}{c} n\varkappa}\right) d\mu. \tag{1}$$

R hat die Dimension der Integrationsvariablen, in Gleichung (2) die Dimension einer Frequenz.

Der Definition entsprechend ist die Gesamtabsorption unabhängig vom Auflösungsvermögen spektroskopischer Hilfsmittel; diese haben lediglich die Aufgabe, den Energieverlust im Spektrum zu lokalisieren. Damit entfällt die Notwendigkeit, die Linien durch Fremdgasdruck oder Eigendampfdruck auf eine spektroskopisch auflösbare Mindestbreite zu bringen. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ als bekannt vorausgesetzt werden muß, um aus der gemessenen Gesamtabsorption R die Anzahl der Dispersionselektronen $\mathfrak{N}$ als Maß für die Linienintensität zu erhalten. Unter Voraussetzung der aus der klassischen Dispersionstheorie folgenden Beziehung (2) haben Ladenburg und Reiche R berechnet:

$$n\varkappa = \frac{2\pi \frac{e^2}{m} \mathfrak{N}\, \omega'}{n_0 \omega_0 [4\mu^2 + \omega'^2]}; \tag{2}$$

es ergeben sich zwei Grenzgesetze:

$$\text{I.} \quad R = \sqrt{\frac{\frac{4\pi^2 e^2}{m} \mathfrak{N} \cdot \omega' \cdot l}{n_0 c}}, \quad \text{wenn} \quad 2\frac{\omega l}{c} n\varkappa_{\max} > 10.$$

$$\text{II.} \quad R = \frac{\frac{4\pi^2 e^2}{m} \cdot \mathfrak{N} \cdot l}{2 n_0 c}, \quad \text{wenn} \quad \frac{2\omega l}{c} n\varkappa_{\max} < 10^{-2}.$$

* R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

Bedeutung der Zeichen:

$\mathfrak{N}$ Anzahl der Dispersionselektronen mit der Eigenfrequenz ω_0.

N Anzahl der Atome im Kubikzentimeter.

$f = \mathfrak{N}/N$ Stärke der Ersatzoszillatoren mit der Eigenfrequenz ω_0.

$\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda}$ Eigenfrequenz.

$\mu = \omega - \omega_0$ Frequenzdifferenz, Meßfrequenz—Eigenfrequenz.

$\omega' = \omega_0' + \frac{2}{T}$ Gesamte Dämpfungsbreite, zusammengesetzt aus natürlicher Strahlungsdämpfung ω_0' und Stoßzahl T nach Lorentz; in unseren Versuchen $2/T \ll \omega_0'$.

l Schichtlänge.

n_0 Brechungsexponent, von den übrigen Eigenfrequenzen herrührend, praktisch $n_0 = 1$.

c Lichtgeschwindigkeit.

Das Grenzgesetz II. ist unabhängig von der speziellen Annahme über $n\varkappa$ und ergibt sich allgemein als Folgerung aus dem Strahlungsgleichgewicht: die Gesamtabsorption ist jedoch so klein, wenn der Bedingungsgleichung genügt wird, daß nur eine Anwendung vom Grenzgesetz I. in Frage kommen konnte. Macht man die begründete Annahme, daß die Dämpfungskonstante ω' für beide Dublettlinien gleich ist, so sollte sich das gesuchte Intensitätsverhältnis nach Gleichung (3) aus den gemessenen Gesamtabsorptionen berechnen lassen.

$$V = \frac{J_{4593}}{J_{4555}} = \frac{\mathfrak{N}_{4593}}{\mathfrak{N}_{4555}} = \frac{R^2_{4593}}{R^2_{4555}}. \tag{3}$$

Die ersten Vorversuche ergaben eine systematische Abhängigkeit des nach (3) berechneten V von der Gesamtzahl absorbierender Atome und gaben Veranlassung, die Gesamtabsorption unter allgemeineren Annahmen über $n\varkappa$ zu berechnen. Es lag nahe, den Einfluß des Dopplereffekts mit in Betracht zu ziehen und die von Voigt angegebene Formel (4) für $n\varkappa$ in Gleichung (1) einzuführen.

$$n\varkappa = \frac{\frac{2\sqrt{\pi}\,e^2}{m}\,\mathfrak{N}}{\omega_0 \cdot b \cdot n_0} \int_0^\infty y\,e^{-y^2}\,\mathrm{arctg}\,\frac{b\omega' y}{\mu^2 + \left(\frac{\omega'}{2}\right)^2 - b^2 y^2}\,dy. \tag{4}$$

$b = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{M}}$ Dopplerbreite der Atome mit der Masse M bei der Temperatur T.

Mit Hilfe graphischer Integration wurde die Gesamtabsorption für verschiedene praktisch in Frage kommende Gesamtzahlen der Dispersions-

elektronen auf dem Wege l des Lichtstrahls berechnet und das Ergebnis in logarithmischem Maßstab in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Man erkennt die beiden Grenzgesetze I. und II.: Proportionalität mit $\sqrt{N \cdot f \cdot l}$ bei großen Abszissenwerten, Proportionalität mit $N \cdot f \cdot l$ bei kleinen Abszissenwerten. Die Lage der Grenzgeraden für das Wurzelgesetz ist durch den Wert der Dämpfungskonstanten ω' gegeben, für das Übergangsgebiet ist das Verhältnis $\overline{\omega}' = \frac{\omega'}{b} = \frac{\text{Dämpfungsbreite}}{\text{Dopplerbreite}}$ maßgebend. In der Fig. 1 ist die Dopplerbreite der blauen Cäsiumlinien bei 150^0 $b = 3{,}14 \cdot 10^9$ sec^{-1} vorausgesetzt, und für zwei Werte $\overline{\omega}' = 1/100$ und

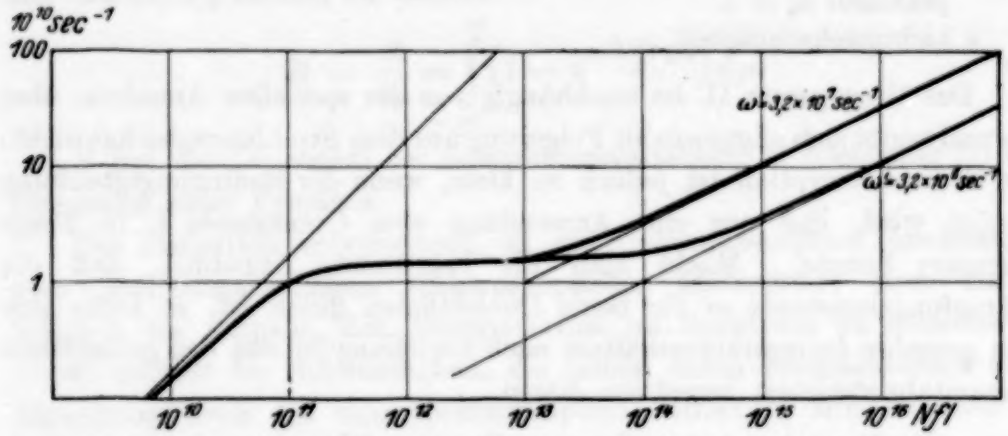


Fig. 1. Gesamtabsorption als Funktion der Anzahl der Dispersionselektronen.

$\overline{\omega}' = 1/1000$ der Kurvenverlauf gezeichnet. Besondere Aufmerksamkeit bei der praktischen Anwendung der Methode der Gesamtabsorptionsmessung verlangt das Übergangsgebiet, wo die Gesamtabsorption fast unabhängig ist von der Gesamtzahl absorbierender Atome! In diesem Gebiet, dessen Ausdehnung in leicht ersichtlicher Weise durch die Größe der Dopplerbreite b und der Dämpfungskonstanten ω' im Einzelfalle ermittelt werden muß, ist es unmöglich, Intensitäten aus der Gesamtabsorption zu ermitteln, insbesondere läßt sich kein Intensitätsverhältnis eines Multipletts bestimmen, da das Verhältnis der Gesamtabsorptionen dem Wert 1 mehr oder weniger nahe kommen kann (vgl. Fig. 5). Um sich vor Fehlschlüssen zu bewahren, muß man durch Variation der Dampfdichte ($\sim N$) oder der Schichtlänge (l) sich im Einzelfall des Verlaufs der Funktion $R = f(N \cdot l)$ vergewissern bzw. durch Rechnung, wenn Dopplerbreite und Dämpfung bekannt sind.

§ 3. *Versuchsanordnung.* Der absorbierende Dampf befindet sich in einem 30 mm weiten und 100 cm langen Glasrohr mit aufgeschmolzenen

planen Endflächen. Ein in der Mitte seitlich angesetztes Rohr von 10 mm lichter Weite enthält einen Tropfen von sorgfältig im Hochvakuum destilliertem Cäsium; ebenfalls in der Mitte und nach oben führt über eine als Abschmelzstelle vorgesehene Verengung die Zuleitung zur Pumpe und zum Vakuummeßgerät. Um ohne großen Aufwand einen hinreichend genau durch die Temperatur des Bodenkörpers definierten Dampfdruck des Cs zu erhalten, war das Cs in dem seitlichen Rohr untergebracht; dieses

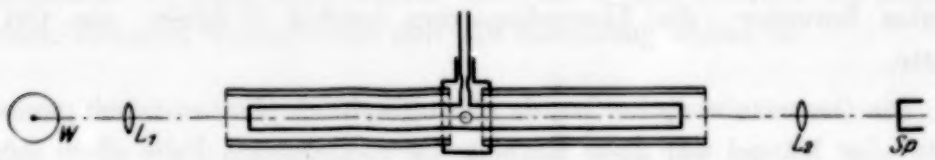


Fig. 2. Schema der Versuchsanordnung.

sowie ein Thermometer steckten in den beiden Bohrungen eines elektrisch von außen geheizten massiven Messingzylinders. Hier mußte Wert auf genaue Kenntnis und Konstanz der Temperatur gelegt werden, dies ließ sich auf $\pm 0{,}1^0$ leicht erreichen. Die Temperatur der übrigen Teile der Apparatur wurde durch geeignete Heizung höher gehalten als die des Bodenkörpers und war im übrigen von geringerer Bedeutung; sie wirkte sich nur in der Dampfdichte aus, und eine Unsicherheit oder Inkonstanz von $\pm 5^0$ ergab nur einen Fehler in der Dampfdichte von $\pm 1{,}5\%$, tatsächlich war die Unsicherheit kleiner. Das Absorptionsrohr wurde in einem aus zwei Hälften von je 60 cm Länge und 7 cm Durchmesser bestehenden elektrischen Ofen geheizt, die Temperatur an den äußeren Enden und in der Mitte des Rohres durch zusätzliche Heizvorrichtungen ausgeglichen und mit Hilfe von fünf geeichten Thermoelementen kontrolliert. Um das Herausdestillieren des Cäsiumdampfes in die Pumpleitung zu erschweren, lag in der Abschmelzstelle eine passende Stahlkugel; dieser von außen magnetisch betätigte Verschluß hat sich bei Dampfdrucken bis zu 0,1 mm gut bewährt. Spätere Versuchsreihen wurden mit abgeschmolzenem Rohre durchgeführt. Der Fremdgasdruck im Rohre war sicher $< 10^{-3}$ mm.

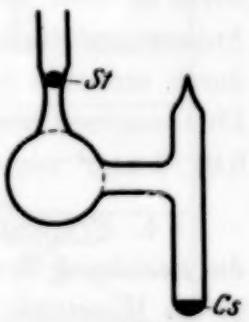


Fig. 3. Rohrquerschnitt.

Als Lichtquelle diente eine Wolframbogenlampe, deren Strahlung in parallelem Bündel das Absorptionsrohr durchsetzte und mit Hilfe eines Rowlandschen Plangitters spektral zerlegt wurde. Wenn das Auflösungs-

vermögen des Spektrographen für die Methode an sich bedeutungslos ist, so hängt doch die Meßgenauigkeit in hohem Maße davon ab, auf einen wie engen Spektralbereich die Absorption der unaufgelösten Absorptionslinie verteilt wird, d. h. von der Reinheit des Spektrums. Das Gitter wurde in der lichtstarken zweiten Ordnung mit einem theoretischen Auflösungsvermögen 93000 verwendet. Die endliche Spaltbreite (0,02 mm) und die unvorteilhaft große Öffnung des Kollimators (1 : 15) drückt jedoch die Reinheit des Spektrums (nach Schuster) auf $^1/_3$ des theoretischen Wertes herunter; die Lineardispersion beträgt 3 Å/mm am Ort der Platte.

Die Gesamtabsorption wurde photographisch-photometrisch gemessen; trotz aller Mängel war diese Methode im vorliegenden Falle allein möglich und direkten energetischen Methoden vorzuziehen. Auf jede Platte wurden in bekannter Weise Intensitätsmarken zwischen die beiden Cäsiumlinien mit Hilfe photographisch hergestellter Stufenfilter gedruckt. Die Stufenfilter waren während der Aufnahme unmittelbar vor der Platte angebracht und wurden in dieser Stellung mit einem gleichmäßig beleuchteten Stufenspalt geeicht. Zum Photometrieren stand ein von Herrn Oberwerkmeister Hörtensteiner konstruiertes photoelektrisches Registrierinstrument zur Verfügung. Der Vorzug dieses Instruments besteht vor allem in einer durch besondere Zellenschaltung erreichten ausgezeichneten Anpassungsfähigkeit der Empfindlichkeit an das Plattenmaterial; die dadurch erreichte Meßgenauigkeit war für die Arbeit von großem Vorteil. Photometriert wurde mit einem Spalt, der am Ort der Platte eine Fläche $0{,}01 \cdot 1$ mm² ausblendete.

§ 4. *Prüfung des Wurzelgesetzes.* Führt man in Gleichung (I) N durch die Beziehung $\mathfrak{R} = N \cdot f$ ein und faßt die vorläufig uninteressanten Größen in die Konstante K zusammen, so ist

$$\log R = K + \tfrac{1}{2} \log N.$$

N ist die Anzahl der Atome in Kubikzentimeter und berechnet sich aus dem Dampfdruck p und der Anzahl N_0 der Atome in Kubikzentimeter unter Normalumständen nach der Gleichung

$$N = \frac{N_0}{760} \cdot p \cdot \frac{273}{T_d}.$$

T_d bezeichnet die Temperatur im Absorptionsrohr, T die Temperatur des Bodenkörpers.

Nach der Dampfdruckformel ist in beschränktem Temperaturbereich

$$\log p = C - \frac{Q}{T},$$

somit

$$\log R = K' - \frac{1}{2}\frac{Q}{T} + \frac{1}{2}\log\frac{273}{T_d}.$$

Da sämtliche hier verwerteten Beobachtungen bei angenähert gleicher Temperatur T_d ausgeführt waren bzw. in T auf gleiches T_d reduziert werden konnten, vereinfachte sich die Beziehung weiter in

$$\log R = k_0 - \frac{1}{2}\frac{Q}{T}. \tag{5}$$

Bei Gültigkeit des Wurzelgesetzes ist also zu erwarten, daß bei der in Fig. 4 gewählten Darstellung des Beobachtungsmaterials in der Form $\log R^* = f(1/T)$

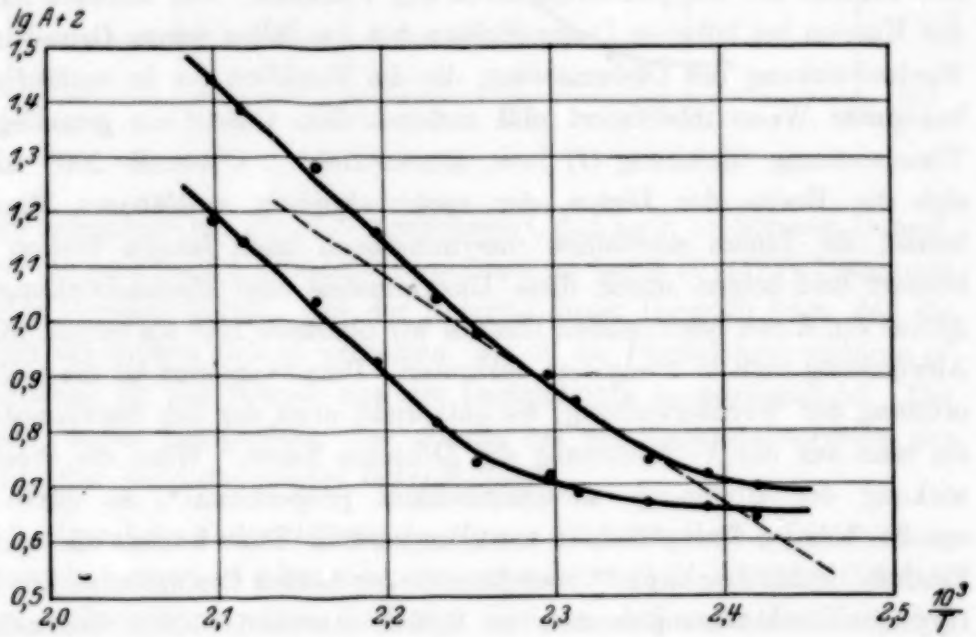


Fig. 4.

die Beobachtungen um eine Gerade streuen, deren Neigung $-Q/2$ ist. Mit der sich aus den Dampfdruckmessungen von Kröner** ergebenden Neigung ist die gestrichelt gezeichnete Gerade in die Figur eingetragen worden.

Einheitsmaß für die Gesamtabsorption ist der Energiebetrag eines Spektralbereichs von 1 Å Breite; die kleinsten gemessenen Werte ent-

* In der Figur versehentlich mit A bezeichnet.

** A. Kröner, Ann. d. Phys. **40**, 440, 1912.

sprechen 0,05 Einheiten. Die in der Figur eingetragenen Punkte sind Mittelwerte aus den Ergebnissen von zwei bis fünf unabhängigen und wiederholt ausgewerteten Aufnahmen. Die im Mittelwert vereinigten Einzelmessungen streuen bei den kleinsten Werten bis zu $\pm 6\%$ um den Mittelwert in der Ordinate, in der Abszisse ist eine Unbestimmtheit von $\pm 0{,}5^0$ vorhanden, da die Einzelaufnahmen aus diesem Intervall zusammengefaßt wurden.

Aus der Fig. 4 geht hervor, daß das Wurzelgesetz unter den gewählten Versuchsbedingungen nur für die intensivere der Dublettkomponenten in einem engen, durch die Temperaturen 150 und 170^0 charakterisierten Dampfdichtebereich gültig ist (Abszissen: 2,26 bis 2,36); für die schwächere Komponente scheint das Gesetz nirgends erfüllt zu sein.

Gründe für die Ungültigkeit: Das Abbiegen der beobachteten Kurven bei kleinen Dampfdichten in eine Parallele zur Abszissenachse ist durch den Einfluß des Dopplereffekts nach Fig. 1 erklärt. Der stärkere Anstieg der Kurven bei höheren Dampfdichten hat zweifellos seinen Grund in der Wechselwirkung der Cäsiumatome, die die Funktion $n\varkappa$ in vorläufig unbekannter Weise modifiziert und dadurch dem Gesetz die grundlegende Voraussetzung Gleichung (1) bzw. (2) entzieht. Oberhalb 200^0 nähert sich die Breite der Linien der spektroskopisch auflösbaren Mindestbreite; die Linien erscheinen unsymmetrisch nach langen Wellen verbreitert und zeigen durch diese Unsymmetrie eine Wechselwirkung der Atome an, deren beginnenden Einfluß wir oberhalb 170^0 als Grund für die Abweichung vom Wurzelgesetz vermuten. Bemerkenswert ist die Größenordnung der Wechselwirkung; sie entspricht etwa der der Natriumatome, die man aus der Verbreiterung der *D*-Linien kennt. Wäre die Wechselwirkung der Übergangswahrscheinlichkeit proportional*, so dürfte sie erst bei höheren Dampfdichten merkbar werden. Dazu kommt ein weiterer Einfluß. Nach Jackson** besteht jede der beiden Cäsiumlinien aus zwei Hyperfeinstrukturkomponenten in 0,06 Å Abstand. Die beobachtete Gesamtabsorption ist die Summe der Gesamtabsorption beider Komponenten; bei niederer Dampfdichte sind diese getrennt (was aber nur bei genügend großem Auflösungsvermögen konstatiert werden könnte), und es ist $R = R_\alpha + R_\beta \sim \sqrt{\Re_\alpha} + \sqrt{\Re_\beta}$. Die scheinbare Linienbreite wächst mit zunehmender Dampfdichte, so daß sich beide Komponenten überlagern; bezieht man auf gleiche Gesamtzahl der Dispersionselektronen, so

* F. London und H. Kallmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **59**, 192, 1930.

** D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 432, 1928.

ist die Gesamtabsorption bei vollständiger Überlagerung $R \sim \sqrt{\mathfrak{R}_\alpha + \mathfrak{R}_\beta}$ $< \sqrt{\mathfrak{R}_\alpha} + \sqrt{\mathfrak{R}_\beta}$. Dieser Vorgang führt naturgemäß zu einer Abweichung vom Wurzelgesetz. (Anstatt durch Erhöhung der Dampfdichte könnte die Abweichung infolge Überlagerung der Komponenten auch durch Vergrößerung der Schichtdicke herbeigeführt werden.) Beide Einflüsse: die Verbreiterung infolge Wechselwirkung und die Überlagerung der Hyperfeinstrukturkomponenten bedingen die beobachtete Abhängigkeit der Gesamtabsorption von der Dampfdichte. Da die beiden Einflüsse einander entgegenwirken, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Gültigkeit des Wurzelgesetzes an der oberen Grenze des Gültigkeitsbereiches

Fig. 5.

eine nur scheinbare ist. Es ist bemerkenswert, daß auch bei höheren Dampfdichten die gemessenen Gesamtabsorptionen im $\log R = f(1/T)$-Diagramm auf einer Geraden liegen. Aus der Neigung dieser Geraden folgt, daß die Gesamtabsorptionen sich so verhalten, als ob die Dämpfungskonstante ω' in Gleichung (I) der Wurzel aus der Dampfdichte proportional ist. Der Verfasser hatte Gelegenheit, das gleiche bei der Gesamtabsorption der D-Linien des Natriumdampfes festzustellen*.

§ 5. *Das Intensitätsverhältnis des blauen Cäsiumdubletts.* Die Prüfung des Wurzelgesetzes in § 4 hat eine nur angenäherte Gültigkeit des Gesetzes ergeben, und strenggenommen ist damit erwiesen, daß unter den Versuchsbedingungen die Methode der Gesamtabsorption ungeeignet ist, das Intensitätsverhältnis des Dubletts zu ermitteln. Bildet man das Verhältnis der Gesamtabsorptionen der beiden Komponenten bei konstanter Temperatur, so erreicht dieses Verhältnis nach Ausweis der Fig. 5 den Grenzwert 1,75 ($\lg 1{,}75 = 0{,}243$). Läßt man das Wurzelgesetz als Näherung zu, so ergibt das Quadrat dieses Grenzwertes für das gesuchte Intensitätsverhältnis den Wert 3. Aus den dargelegten Gründen kommt diesem Werte nur orientierende Bedeutung zu.

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.

§ 6. *Anzahl der Dispersionselektronen.* Die Beweisführung für den Gültigkeitsbereich des Wurzelgesetzes stützt sich auf die Richtung der in Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Geraden, die aus vorliegenden Dampfdruckmessungen übernommen wurde. Zur Prüfung wurde versucht, aus der Magnetorotation die Anzahl der Dispersionselektronen für das blaue Dublett in Abhängigkeit von der Temperatur des Cäsiumbodenkörpers in der gleichen Versuchsanordnung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde die Versuchsanordnung durch eine zweiteilige Stromspule, Polarisator, Analysator und Savartsche Platte ergänzt. Die Anwendung dieser bewährten Methode hat im vorliegenden Falle ihre besonderen Schwierigkeiten, die in der Hyperfeinstruktur und in dem vorläufig unbekannten Zeemaneffekt dieser Hyperfeinstruktur ihren Grund haben. Die Magnetorotation im Frequenzabstand μ von einer einzelnen Absorptionslinie ist nach Gleichung (6) der Anzahl der Dispersionselektronen und dem Magnetfeld H proportional*.

$$\varphi = \varphi_0 \cdot N \cdot f \cdot l \cdot \mu_0 F(\mu, r_i, p_i), \tag{6}$$

$\mu_0 = -\frac{e}{2mc} \cdot H$ normale Zeemanaufspaltung, φ_0: Konstante, $F(\mu, r_i, p_i)$ eine Funktion des Abstandes μ sowie der relativen Intensitäten r_i ($\sum r_i = 1$) und relativen Aufspaltungen, $\mu_{0i} = p_i \mu_0$ die Zeemankomponenten. Für zwei eng benachbarte Absorptionslinien mit verschiedenem Zeemaneffekt und den relativen Intensitäten α und β ($\alpha + \beta = 1$) ist die Magnetorotation

$$\varphi = \varphi_0 \cdot N f l \cdot \mu_0 [\alpha \cdot F(\mu_a, r_{ia}, p_{ia}) + \beta F'(\mu_\beta, r_{i\beta}, p_{i\beta})]. \tag{6a}$$

In einem konstanten Magnetfeld verhalten sich somit die am gleichen Ort des Spektrums gemessenen Drehwinkel der Polarisationsebene wie die Gesamtzahl der Dispersionselektronen auf dem Wege des Lichtstrahls $N \cdot f \cdot l$. Mißt man bei einer Temperatur T_1 des Cäsiums an der Stelle ω des Spektrums die Drehung φ_1 und im gleichen Magnetfeld bei einer Temperatur T_2 an der gleichen Stelle die Drehung φ_2, dann verhalten sich die den Temperaturen entsprechenden Anzahlen der Dispersionselektronen für jede der Dublettkomponenten wie die gewonnenen Winkel φ_1 und φ_2. In dieser Weise konnte die Neigung der Geraden geprüft und im wesentlichen bestätigt werden.

Um Absolutwerte für $\mathfrak{N}$ zu erhalten, ist die Kenntnis der Funktionen F und F' sowie die Intensität α und β der Hyperfeinstrukturkomponenten er-

* Vgl. z. B. W. Kuhn, Ber. d. kgl. Dän. Ges. d. Wiss. 1926, Math. Phys. Klasse VII, **12**, 11.

forderlich. Darwin* hat nun auf Grund des Korrespondenzprinzips folgenden Satz abgeleitet: Für hohe Temperaturen und hinreichend weit von den Absorptionslinien ist der Faradayeffekt unabhängig von der Spinanomalie. Dieser Satz wurde für die Grobstruktur abgeleitet und entsprechend formuliert. Für die Hyperfeinstruktur ist die Temperatur in jedem Fall hoch (Aufspaltung $< kT$), und es dürfte der Annahme nichts im Wege stehen, daß in hinreichendem Abstand von den Hyperfeinstrukturkomponenten die Anomalie, die vom magnetischen Moment des Kernes herrührt, verschwindet. Wir dürfen alsdann mit dem bekannten anomalen Zeemaneffekt der Alkalidubletts rechnen und die Drehung nach den Formeln (7) berechnen:

$$\varphi_{\mathrm{I}} = \frac{4}{3}\frac{\pi e^2 \mathfrak{N}_{\mathrm{I}} \cdot l \mu_0}{m c \mu^2}, \qquad \varphi_{\mathrm{II}} = \frac{7}{6}\frac{\pi e^2 \mathfrak{N}_{\mathrm{II}} \cdot l \mu_0}{m c \mu^2}. \tag{7}$$

Die Indizes I und II entsprechen den Linien 4593 und 4555.

Mit der verwendeten Anordnung konnte im Dampfdruckintervall des Cäsiums von 160 bis 195° C die Magnetorotation in Abständen von der stärkeren Linie 4555 gemessen werden, die dem vier- bis sechsfachen Abstand der Hyperfeinstrukturkomponenten entsprechen; wieweit die Forderung hinreichenden Abstandes mit dieser Annäherung erfüllt ist, müssen die im Gang befindlichen systematischen Untersuchungen zeigen. Die Abstände von der Linie 4593 waren entsprechend kleiner. Die bisherigen Messungen von φ und μ ergaben nach (7) umgerechnet das Intensitätsverhältnis $V = 3{,}6$. Korrekturen wegen der Hyperfeinstruktur erhöhen den Wert, doch läßt sich vorläufig nicht angeben, in welchem Betrag. Von einem Wert 2 kann nach diesem Ergebnis keine Rede mehr sein.

§ 7. *Natürliche Breite der Linie 4555 Å.* Mit den aus der Magnetorotation bestimmten Werten $N \cdot f \cdot l$ und den zugehörenden Gesamtabsorptionen R läßt sich im Gültigkeitsbereich der Formel (I) die Dämpfungskonstante ω' für die intensivere der beiden Dublettkomponenten berechnen. Es ist zu beachten, daß die gemessene Gesamtabsorption sich additiv zusammensetzt aus den Anteilen der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten mit den relativen Intensitäten α und β, so daß

$$R = R_\alpha + R_\beta = \sqrt{\frac{4\pi^2 e^2}{mc} N f l \cdot \omega'}\ (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}). \tag{8}$$

* C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 314, 1926; L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **57**, 835, 1929.

Nach Fermi* ist für Cäsiumdubletts der Wert $\alpha/\beta = 3$ wahrscheinlich; mit dieser Annahme folgt aus (8),

$$\omega' = 2{,}5 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1},$$

mit $\alpha/\beta = 1$** ist: $\omega' = 2{,}3 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

Ein Vergleich mit der aus der klassischen Gleichung $\omega' = \frac{2e^2\omega_0^2}{3mc^3}$ beberechneten Dämpfungskonstanten ergibt:

$$\frac{\omega'_{\text{beob}}}{\omega'_{\text{klass}}} = \frac{2{,}5 \cdot 10^7}{10{,}6 \cdot 10^7} = 0{,}24.$$

Dieses experimentell gefundene Verhältnis von beobachteter und klassisch berechneter Dämpfungskonstanten läßt sich theoretisch begründen. Nach der auf Stern und Volmer zurückgehenden statistischen Auffassung der Dämpfungskonstanten ist diese gleich dem reziproken Wert der Lebensdauer der Atome im oberen Zustand, und die Lebensdauer ist ihrerseits gleich dem reziproken Wert der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus diesem oberen Zustand, so daß die Beziehung besteht***:

$$\omega'_k = \frac{1}{\tau_k} = \sum_i A_i^k = \sum_i \frac{g_i}{g_k} \cdot f_{ki} \cdot \frac{3}{\tau_{ki}}. \tag{9}$$

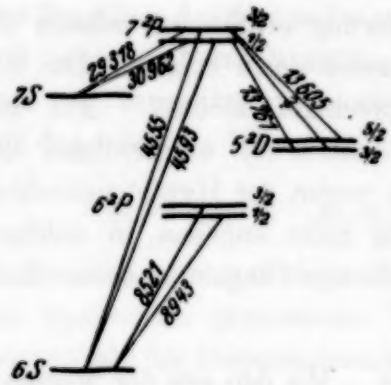


Fig. 6.

Der Index k bezieht sich auf den oberen Zustand, der Index i auf die vom oberen Zustand erreichbaren tieferen Niveaus, g bezeichnet das statistische Gewicht, f_{ki} die Stärke und τ_{ki} die klassische Abklingungszeit der Ersatzoszillatoren mit der dem Übergang zugeordneten Frequenz ω_{ki}. Über die Übergänge beim Cäsiumatom orientiert das Termschema in Fig. 6. Von den oberen Niveaus $7\,^2P$ geht außer dem blauen Dublett $7\,^2P \longrightarrow 6\,S$ das ultrarote Dublett $7\,^2P \longrightarrow 7\,S$ und das ultrarote Triplett $7\,^2P \longrightarrow 5\,^2D$ aus, so daß sich für die Dämpfungskonstanten folgender Ansatz ergibt:

$$\omega'_{7\,^2P_{3/2}} = A_{7\,^2P_{3/2}} = A_{6\,S}^{7\,^2P_{3/2}} + A_{7\,S}^{7\,^2P_{3/2}} + \underbrace{A_{5\,^2D_{3/2}}^{7\,^2P_{3/2}} + A_{5\,^2D_{5/2}}^{7\,^2P_{3/2}}}. \tag{10a}$$

$$\omega'_{7\,^2P_{1/2}} = A_{7\,^2P_{1/2}} = A_{6\,S}^{7\,^2P_{1/2}} + A_{7\,S}^{7\,^2P_{1/2}} + A_{5\,^2D_{3/2}}^{7\,^2P_{1/2}}. \tag{10b}$$

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930.

** Dieser von Jackson (l. c.) angegebene Wert ist vermutlich zu klein wegen Selbstabsorption; vgl. S. 683, Diskussion des Ergebnisses von Füchtbauer und Wolff.

*** Handb. d. Phys. XXIII, Artikel W. Pauli jun.

Aus den Summenregeln folgt, daß $A_{7\,^2P_{3/2}} = A_{7\,^2P_{1/2}}$, so daß es genügt, im folgenden (10b) weiter zu behandeln. Wir bezeichnen die klassischen Abklingungszeiten der Reihe nach mit $\tau_{\mathrm{I}}, \tau_{\mathrm{II}}, \tau_{\mathrm{III}}$ und die Stärke der Ersatzoszillatoren jeweils für das ganze Multiplett mit $f_{\mathrm{I}}, f_{\mathrm{II}}, f_{\mathrm{III}}$, dann sind nach den Intensitätsregeln die den A_i^k zugeordneten f-Werte der Reihe nach $\frac{1}{3} f_{\mathrm{I}}, \frac{1}{3} f_{\mathrm{II}}, \frac{5}{15} f_{\mathrm{III}}$; entnehmen wir weiter dem Termschema die j-Werte zur Berechnung der g nach der Formel $g = 2j + 1$, so ist nach (9)

$$\omega'_{7\,^2P} = A_{7\,^2P} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{I}}} f_{\mathrm{I}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{II}}} f_{\mathrm{II}} + 2{,}5 \cdot \frac{1}{\tau_{\mathrm{III}}} \cdot f_{\mathrm{III}}$$

$$= \frac{1}{\tau_{\mathrm{I}}} \left(f_{\mathrm{I}} + \frac{\tau_{\mathrm{I}}}{\tau_{\mathrm{II}}} f_{\mathrm{II}} + 2{,}5 \cdot \frac{\tau_{\mathrm{I}}}{\tau_{\mathrm{III}}} f_{\mathrm{III}} \right).$$

Da klassisch berechnet

$$\frac{1}{\tau} = \omega' = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{m c^3},$$

so ist mit Verwendung der im Termschema verzeichneten Wellenlängen

$$\omega'_{7\,^2P} = \omega'_{4593} (f_{\mathrm{I}} + 0{,}023 f_{\mathrm{II}} + 2{,}5 \cdot 0{,}112 f_{\mathrm{III}}). \qquad (11)$$

Von f_{I} wissen wir die Größenordnung 10^{-2}; von den f_{II} und f_{III} läßt sich erwarten, daß sie von der Größenordnung 1 sind, da jede von ihnen die Intensität des ersten Gliedes einer neuen Serie mißt und weil die Linien als intensive Linien des Cäsiumspektrums bekannt sind. Setzt man dementsprechend die Höchstwerte 1 für f_{II} und f_{III} in Gleichung (11) ein, so ergibt sich die Ungleichung

$$\omega'_{7\,^2P} \leq \omega'_{\mathrm{klass.}} (0{,}010 + 0{,}023 + 2{,}5 \cdot 0{,}112) = 0{,}31 \cdot \omega_{\mathrm{klass.}}. \qquad (12)$$

Der Wert für das Verhältnis beobachteter und klassisch berechneter Dämpfungskonstanten genügt der Ungleichung (12), womit einerseits die Möglichkeit des Wertes erwiesen ist, andererseits die Größenordnung der vorausgesetzten Werte für f_{II} und f_{III} bestätigt wird. Bemerkenswerterweise ist für das beoabchtete ω' der $P - D$-Übergang ausschlaggebend von Bedeutung und nur die relativ kurze Wellenlänge dieses Übergangs bringt die Dämpfungskonstante auf eine meßbare Größe. Bei den übrigen Alkalien liegen die Verhältnisse wesentlich ungünstiger.

Im Hinblick auf die Beobachtungsergebnisse von Wien über das Abklingleuchten von Wasserstoffkanalstrahlen wird man sich die Frage vorlegen, wie sich die am zweiten Gliede der Serie beobachtete Dämpfungskonstante zu der des ersten Seriengliedes verhält. Man berechnet $\omega'_{\mathrm{I\,Glied}} = 2{,}7 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$, und dieser Wert stimmt angenähert mit dem beobachteten Wert $\omega'_{\mathrm{II\,Glied}}$ überein. Immerhin besteht ein beachtenswerter

Unterschied. Wien hat festgestellt, daß die Dämpfungskonstanten der Glieder einer Serie gleich sind, und soweit diese Feststellung die Lymanserie betrifft, ist der Befund ähnlich dem hier mitgeteilten; ein Unterschied ist aber insofern vorhanden, als die Abklingkonstante in der Lymanserie nicht mit dem klassischen Wert des ersten Gliedes übereinstimmt. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß für die Glieder der Balmerserie eine andere Abklingkonstante wie für die Glieder der Lymanserie gefunden wurde, obwohl entsprechende Linien von gleichen Niveaus ausgehen. Die Dämpfungskonstante für die Balmerserie stimmt mit dem klassischen Wert für H_α überein, die Dämpfungskonstante für die Lymanserienglieder Ha und Hb ist dreimal so groß.

Für die Mittel zur Durchführung der Arbeit danke ich der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und dem Vorstand des Physikalischen Instituts der Universität München, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach.

München, 1. Juli 1930.

Nachschrift bei der Korrektur. R. Minkowski und W. Mühlenbruch geben in ihrer Arbeit ZS. f. Phys. **63**, 198, 1930 für das Intensitätsverhältnis des blauen Cäsiumdubletts den Wert 4,27. Dieses Ergebnis bedeutet vorläufig keinen Widerspruch mit dem hier angegebenen und voraussichtlich unteren Grenzwert 3,6. Minkowski und Mühlenbruch haben bei höheren Dampfdichten gearbeitet, so daß die Magnetorotation in größerem Abstand von der Linie gemessen werden konnte, wo die Schwierigkeiten mit der Hyperfeinstruktur von untergeordneter Bedeutung sein werden.

Das erste Funkenspektrum des Xenons.

Von **P. K. Kichlu** in Lahore (Indien).

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

Die neue interessante Arbeit von W. Gremmer* über das Bogenspektrum des Xenons wirft einiges Licht auf den Bau des Xe^+-Spektrums. Wie in den Spektren der verwandten Elemente Ne, Ar und Kr bilden die beim Xenon tatsächlich beobachteten p_1-, p_2-, ... usw.-Terme (Paschensche Bezeichnung), die von der Konfiguration $5\,O_2P_2$ ausgehen, eine anomale Serie, in der die Wellenzahlen der einzelnen Glieder um 10480 ± 400 vermehrt werden müssen, damit sie in eine Ritzsche Formel passen. Diese Zahl liefert den Wert des zweiten Elektronensprungs, der dem $^2P_1 \rightarrow {}^2P_2$-Übergang des Grundzustandes des Xe^+-Atoms, d. h. $5O_2$, entspricht. Dies wurde an den von Abbink und Dorgelo** mit kondensierter Entladung im Xenon gefundenen Linien geprüft. Eine große Anzahl Linien dieser Tabelle haben einen Abstand von ungefähr 10543; einige davon sind im folgenden gegeben:

111344	100793
107383	96851
106918	96366
104251	93712
102804	92260
102390	91833
95063	84521
90871	80335

Offenbar stammen diese Paare von dem Übergang zwischen $5O_2 \leftarrow 4O_2M_1$, $4O_2M_3$, wie Compton, Boyce und Russell*** im Falle der analogen Spektren des Ne^+ und Ar^+ im Schumanngebiet nachgewiesen haben. Man muß erwarten, daß das nahe sichtbare Spektrum des ionisierten Xenons im roten und extrem roten Gebiet liegt; bisher sind aber leider keine befriedigenden Daten vorhanden. Allerdings hat Déjardin vor kurzem eine demnächst zu veröffentlichende Arbeit über einige Messungen in diesem Gebiet angekündigt, und wir sind gespannt, ob die vorliegende Zuordnung einige Hilfe bei der Klassifikation dieser Linien bietet.

Lahore (Indien), Depart. of Physics, Government College, 12. Juni 1930.

---

* W. Gremmer, ZS. f. Phys. **59**, 154, 1930.

** J. H. Abbink und H. B. Dorgelo, ebenda **47**, 221, 1928.

*** K. T. Compton, J. C. Boyce und N. H. Russell, Phys. Rev. **32** 179, 1928.

Durch Hochfrequenzentladung erregte Bandenspektren des Stickstoffs.

Von **B. C. Mukherji** in Calcutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1930.)

Einleitung. Die Bandenspektren des Stickstoffs und seiner Oxyde sind vielfach untersucht worden. Lewis*, Lord Rayleigh** und andere regten die Banden entweder durch kondensierte oder nichtkondensierte Hochspannungsentladung an. Lord Rayleigh*** zeigte, daß der Hauptunterschied zwischen den beiden Entladungsarten in der Erregung der vierten positiven Gruppe und der relativen Verstärkung der zweiten positiven Gruppe bei der kondensierten Entladung liegt. Im Nachleuchten wurden die α-Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs beobachtet. Später erweiterten Birge**** und Poetker† das System dadurch, daß sie in einer Vakuumröhre einen Hochspannungsbogen brannten.

Neuerdings hat Herzberg†† durch Verwendung einer elektrodenlosen Ringentladung 50 Bandenköpfe der ersten negativen Stickstoffgruppe erhalten, während Fassbender††† nur einige von ihnen in einer Geisslerrohrentladung fassen konnte. Das scheint darauf hinzuweisen, daß der Faktor, der die Erregung der Stickstoffbanden erleichtert und für ihr Zustandekommen als wesentlich betrachtet werden kann, nicht in der hohen Spannung besteht, sondern in einer Hochfrequenzentladung, seien die Schwingungen nun innerlich hervorgerufen und durch Elektroden zugeführt, oder unter passender elektrischer Spannung in der Entladungs-

---

* E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **20**, 49, 1904.
** R. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 227, 1911 und spätere Arbeiten.
*** R. Strutt, ebenda **93**, 254, 1917.
**** R. T. Birge, Astrophys. Journ. **40**, 50, 1914.
† A. H. Poetker, Phys. Rev. **30**, 812, 1927.
†† G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.
††† M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

röhre selbst erzeugt, wobei diese selbst die notwendige Kapazität und Selbstinduktion liefert.

Die vorliegende Untersuchung wurde daher ausgeführt, um die Bandenspektren des Stickstoffs durch direktes Anlegen einer hochfrequenten niedervoltigen Entladung zu erregen. In der Tat fand sich, daß mit kleiner Stromdichte selbst Belichtungen von 15 bis 30 Minuten ausreichten, um die verschiedenen Systeme der Stickstoffbanden auf der photographischen Platte im Untersuchungsgebiet gut entwickelt zu erhalten.

Versuchsanordnung. Wie schon erwähnt wurde, wurde bei der Untersuchung zur Erregung des Stickstoffs eine hochfrequente Niedervoltentladung verwendet. Die Wellenlänge der Schwingungen betrug 300 bis 500 m. Die Anordnung zur Erregung der Schwingungen und die Verbindungen zur Entladungsröhre ergeben sich aus Fig. 1. Die Entladungs-

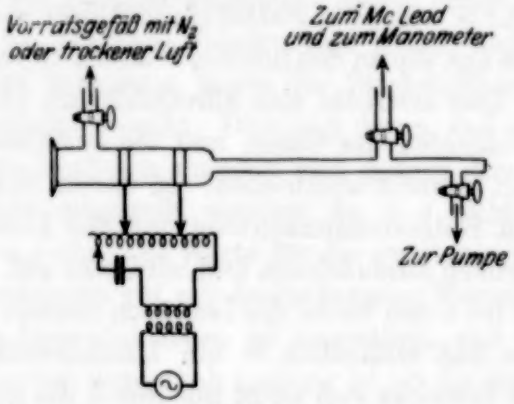


Fig. 1.

röhre, die aus einem einfachen Glasrohr von ungefähr 2,5 cm Durchmesser und 15 cm Länge bestand, trug an ihrem einen Ende ein aufgekittetes Planfenster aus Quarz und war am anderen Ende an ein langes enges Glasrohr angeschmolzen. Die enge Röhre war ungefähr 40 cm lang und mit einer Cenco-Hyvac-Pumpe verbunden. Die Röhre lag wagerecht mit dem Ende vor dem Schlitz eines Spektrometers und das Gas wurde dadurch erregt, daß zwei äußere Elektroden mit den Stromabnehmern einer Spule verbunden waren, die zum Schwingungskreis gehörte. Dieser bestand aus einem Ölkondensator, der eben erwähnten Spule und einer Luftfunkenstrecke, die mit den Zuleitungen eines Transformators verbunden war. Der Potentialabfall längs der Funkenstrecke betrug, mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen, ungefähr 10000 Volt. Die Frequenz der

Schwingungen wurde durch die Größe der Induktanz im Schwingungskreis reguliert.

Wenn das Gas auf die so beschriebene Weise durch äußere Mantelelektroden erregt wird, so ist es ziemlich schwierig, den Strom durch das Gas zu messen, wegen der Unsicherheiten, die durch Hochfrequenzstromverlust durch Büschelentladung von den Elektroden und durch Entladung längs der Glaswände auftreten. Unter den hier beschriebenen Umständen kann der Stromverlust sogar einen sehr beträchtlichen Bruchteil des durch das Gas fließenden Stromes ausmachen. Ein angenäherter Wert für den Strom wurde jedoch dadurch gewonnen, daß in den Röhrenstrom ein Thermokreuz gebracht und abgelesen wurde. Auf diese Art fand sich, daß der Strom vom Druck abhängt. Mit abnehmendem Druck wächst der Strom zunächst auf die gewohnte Art, erreicht einen Maximalwert und nimmt dann mit weiterer Evakuierung der Röhre etwas ab. Art und Farbe der Entladung erleiden ebenfalls deutliche Änderungen. Die Entladung setzt zuerst bei einem Druck von ungefähr 50 mm ($\lambda = 500$ m) ein und sieht wie flatternde Wimpel von violetter Farbe aus, die an den inneren Wänden zwischen den Elektroden entlangkriechen. Dies erstreckt sich allmählich mit abnehmendem Druck auf die inneren Schichten des Gases, und die leuchtende Säule fängt an, erst rosa und dann rosenrot auszusehen. In diesem Stadium erscheint um jede Elektrode ein Kathodendunkelraum und das Leuchten beginnt, sich jenseits der Elektroden auszudehnen und wird sehr viel stärker. Bei einem Druck von etwa 4 bis 5 mm bleibt das Leuchten intensiv, das Rot geht aber in eine Strohfarbe und schließlich in ein bläulichweißes Leuchten über. Dieses Glimmlicht erstreckt sich nicht nur durch die ganze Beobachtungsröhre, sondern auch durch alle Seitenansätze, die zur Pumpe, zum Manometer usw. führen. Das Gas wird unter niedrigem Druck für den Hochfrequenzstrom außerordentlich gut leitend und es zeigt sich, daß das Glimmen sich am stärksten von der erregten Röhre zu den verschiedenen Ansätzen erstreckt, die zu geerdeten Teilen, wie Pumpe, Manometer usw., führen. Als Gas wurde bei den Versuchen Stickstoff benutzt, der durch die chemische Reaktion zwischen Natriumsulfit und Ammoniumnitrit hergestellt, in einer Lösung von Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, durch Röhren mit KOH und geschmolzenem $CaCl_2$ geschickt und schließlich in einem Gasbehälter gesammelt wurde, dessen Zu- und Ableitungsansätze durch Hähne verschlossen waren. Es wurde auch gewöhnliche Luft entweder als Verdünnungsmittel oder allein zur Entladung benutzt; in den Spektrogrammen konnte aber kein deutlicher Intensitätsunterschied bemerkt werden. Kein Versuch wurde unternommen,

die Anregungsbedingungen der β- und γ-Bande und ihre Abhängigkeit von dem Vorhandensein von Sauerstoff zu untersuchen. Aber so weit es sich um das Auftreten der Stickstoffbandengruppen handelt, ist kein großer Unterschied zwischen Luft und Stickstoff zu finden.

Zur spektrographischen Beobachtung der Entladung wurde das Glimmlicht durch eine Quarzlinse auf den Schlitz eines Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen abgebildet und das Spektrum photographiert.

Die Ausmessung der Spektrogramme geschah mit einem Hilgerschen Komparator, wobei die internationalen Eisenlinien zum Vergleich benutzt wurden. Das Gesamtgebiet der Untersuchung erstreckte sich von 6700 Å bis 2813 Å. In Fig. 2 ist das Spektrum reproduziert. Die Wellenlängen der ausgemessenen Köpfe sind in Tabelle 1 zusammengestellt; hiernach ergibt sich, daß praktisch das ganze Gebiet der zweiten positiven Gruppe, ein beträchtlicher Teil der ersten negativen und die ganze erste positive Gruppe, soweit sie im Beobachtungsgebiet liegen, erregt worden sind. Die Messungen der ersten positiven Banden sind jedoch nicht genau, wie sich aus einem Vergleich bekannter Werte für Stickstoffbanden aus den Angaben früherer Beobachter ergibt. Dies liegt daran, daß es in diesem Gebiet an guten Vergleichseisenlinien mangelt und genaue Messungen mit Neonvergleichslinien nicht angestellt wurden, da dies nicht der Hauptzweck unserer Untersuchung war. Die Werte für die zweiten positiven und ersten negativen Banden stimmen gut mit den bekannten Werten für diese Banden überein. Aus den Reproduktionen ist ersichtlich, daß die Intensität der ersten negativen Banden wesentlich geringer ist als die der zweiten positiven Gruppe. Während im allgemeinen auf den Platten nur die starken Köpfe der ersten negativen Banden erscheinen, kann man für die zweite positive Gruppe die Rotationslinien erkennen, aus denen sie zusammengesetzt ist. Durch Einführen anderer Substanzen, wie Quecksilber und Magnesiumpulver in die Röhre wird die Intensität dieser Banden außerordentlich verstärkt. Ist bei der Entladung Quecksilber vorhanden, so entwickeln sich die Rotationslinien der zweiten positiven Gruppe sehr stark und es treten längere Folgen auf.

Ein neues Bandensystem. Auf einigen der Platten ist die gewöhnliche zweite positive Bandengruppe von einem zweiten System bisher unbekannter Banden begleitet, die auf der roten Seite der normalen Banden in einem Frequenzabstand von ungefähr 20 cm^{-1} liegen. Ein Abdruck einer dieser Platten ist in Fig. 2, e wiedergegeben. Bisher konnten die Erregungsbedingungen dieses Systems nicht festgestellt werden. Es wurde der Versuch

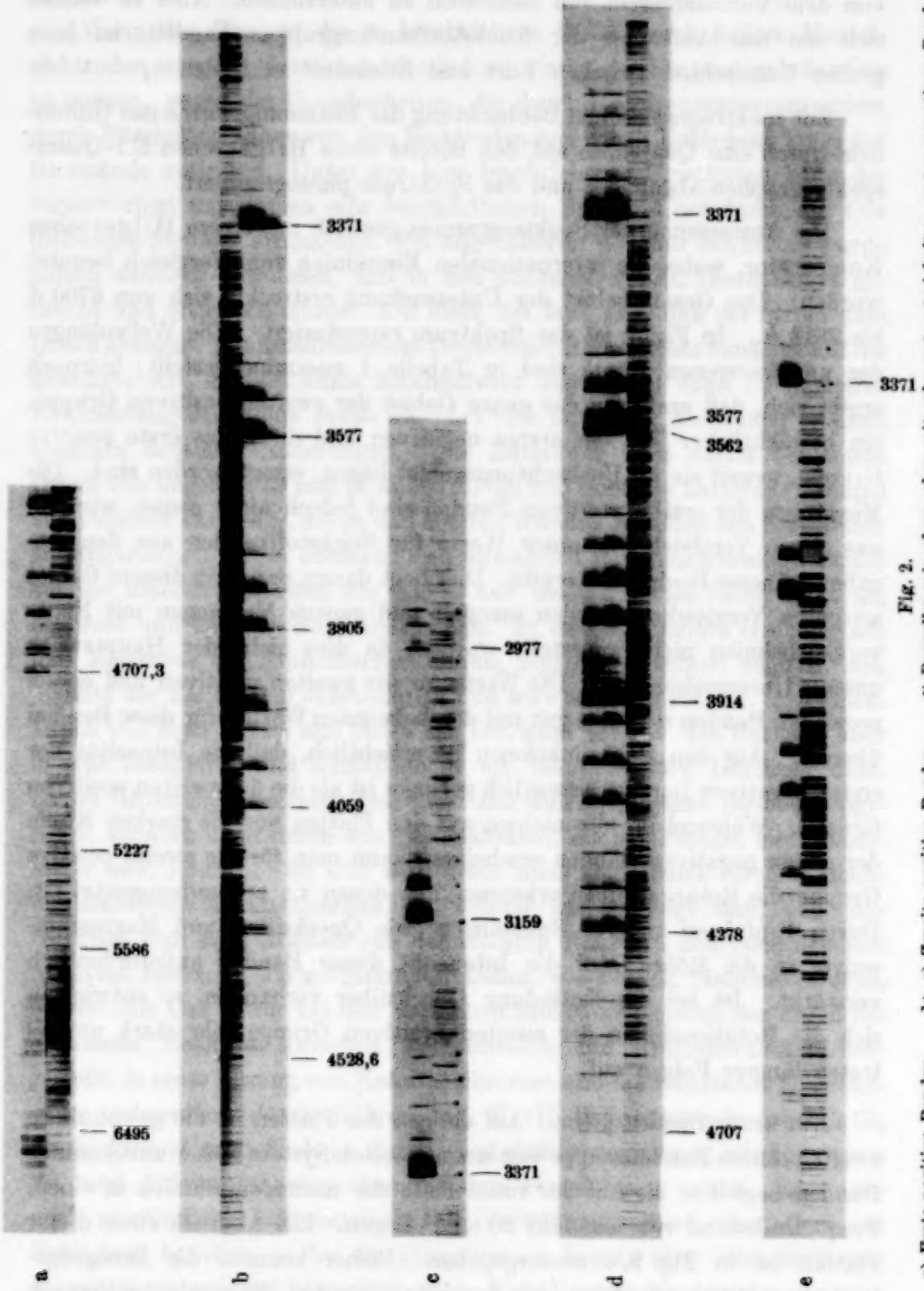


Fig. 2.
a) Erste positive Banden. b), c) Zweite positive Banden. d) Dasselbe wie oben, aber mit sehr gut entwickelten ersten negativen Banden.
e) Zweite positive Banden mit Dublettsystem.

unternommen, das Auftreten dieser Banden dem Vorhandensein möglicher Verunreinigungen, etwa CO, OH, NH, NO oder O_2 zuzuschreiben; sie stimmen aber mit keinem bekannten Bandensystem dieser Moleküle überein. Aus diesen Überlegungen und aus Mangel an irgendeinem positiven Beweis für eine zufällige Verschiebung kann man versuchsweise annehmen, daß es sich um ein System neuer Bandenköpfe handelt.

Es erscheint ganz interessant, die theoretische Möglichkeit für solch ein neues System von N_2-Banden zu diskutieren. R. S. Mulliken* hat vor kurzem eine Tabelle der Elektronenkonfigurationen und Molekülzustände für die verschiedenen bekannten Elektronenniveaus des Stickstoffs gegeben, die hier folgen möge.

Energie in Volt	Zustand	Zahl der äußeren Elektronen					Wahrscheinliches Dissoziationsprodukt
		$2s\sigma$	$3p\sigma$	$2p\pi$	$3s\sigma$	$3p\pi$	
0	$X = {}^1\Sigma$	2	2	4	2		$N(^4\Sigma)$ $N(^4\Sigma)$
8,18	$A = {}^3\Sigma$ (oder ${}^3\Delta$)	2	2	3	2	1	$N(^4\Sigma)$ $N(^2\Delta)$
8,50	$a = {}^1\Pi$	2	2	4	1	1	$N(^2\Delta)$ $N(^2\Delta)$
9,35	$B = {}^3\Pi$	2	2	4	1	1	$N(^2\Delta)$ $N(^2\Delta)$
13,00	$C = {}^3\Pi$	2	1	4	2	1	$N(^2\Delta)$ $N(^2\Pi)$
14,80	$D = {}^3\Delta$ (oder ${}^3\Sigma$)	2	2	4	1		1 ($3d\sigma$)

Die zweite positive Gruppe entsteht in Emission aus einem B–C-Übergang, d. h. einem Übergang von C- nach B-Zuständen, und die Werte der verschiedenen Konstanten sind die folgenden (l. c.)

$$\nu_0 = 29663 \qquad \omega_0'' = 1718$$
$$\omega_0 = 2019 \qquad \omega_0'' x'' = 14{,}4$$
$$\omega_0' x' = 26{,}0$$

Die 0—0-Bande des neuen Systems hat eine um 20 cm^{-1} kürzere Frequenz als die 0—0-Bande der zweiten positiven Gruppe, und mit der Annahme, daß die neuen Banden in derselben ν'- und ν''-Reihenfolge angeordnet werden können, wie die zweite positive Gruppe, ist es wahrscheinlich, daß B ein sehr nahe liegendes Nachbarniveau hat, das von ihm nur um 20 cm^{-1} verschieden ist, und daß das neue System durch einen Übergang zwischen C und diesem Nachbarniveau entsteht.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 206, 1928.

Aus der Mullikenschen Tabelle ergibt sich, daß das B-Niveau durch eine Verbindung von zwei ^2D-Stickstoffatomen entsteht. In einem starken elektrischen Feld wird jedes ^2D-Atom zu den Zuständen $^2\Sigma^D$, $^2\Pi^D$, $^2\Delta^D$ führen. Von den verschiedenen Kombinationen der beiden ^2D-Atome im elektrischen Feld molekularen Ursprungs können wir die Kombination $^2\Pi^D + {}^2\Delta^D$ betrachten. Dies verursacht $^1\Pi$ und $^3\Pi$ entsprechend der äußeren Elektronenkonfiguration $(2s\sigma)^2$, $(2p\sigma)^2$, $(2p\pi)^4$, $(3s\sigma)$, $(3p\pi)$. Das $^3\Pi$-Niveau ist von Mulliken als das B-Niveau identifiziert worden. Obgleich dies das tiefste Niveau ist, liegt ihm jedoch ein Begleitniveau $^1\Pi$ sehr nahe. Diese Schlußweise läßt sich ebenso gut auf das C-Niveau anwenden. So kann man annehmen, daß die neuen Banden durch einen Übergang $^3\Pi - {}^1\Pi$ oder $^1\Pi - {}^1\Pi$ entstehen. Welcher von diesen beiden zu wählen ist, läßt sich mit den vorhandenen Daten nicht entscheiden. Gegen den Übergang $^3\Pi - {}^1\Pi$ läßt sich einwenden, daß er eine Kombination verschiedener Systeme darstellt, die dem Übergangsgesetz $\Delta s = 0$ nicht gehorcht. Solche Übergänge sind aber nicht unbekannt (vgl. die Mullikensche* Deutung der O_2-Absorptionsbanden oder die neuerliche Deutung der CO-Banden durch Johnson**). Aber im ganzen scheint ein neues Unterniveau so nahe dem bekannten $^3\Pi$-Niveau ziemlich unwahrscheinlich.

Eine andere Möglichkeit ist die, daß das neue Bandensystem ein Satelliten- oder Begleitsystem der zweiten positiven Gruppe ist. Im allgemeinen sind jedoch Satellitbanden viel weniger intensiv als die Hauptbanden, während in diesem Falle die Intensität, wenn sie auch kleiner ist, doch der des Hauptsystems vergleichbar ist und daher diese Möglichkeit auch fraglich erscheinen läßt. Es gibt noch die Möglichkeit, daß die neuen Bandenköpfe von einem weiteren intensiven Q-Zweig stammen, der unter ganz speziellen Anregungsbedingungen erregt worden ist. Hierzu sei bemerkt, daß im Falle der Kometschwanzbanden Baldet*** einen neuen starken Q-Zweig beobachtet hat, der unter den Blackburnschen**** Versuchsbedingungen nicht erregt worden war. Man kann über wahren Ursprung und Anregungsbedingung aber so lange nichts Wichtiges aussagen, als nicht eine ausführliche systematische Untersuchung dieser Banden mit größerer Dispersion ausgeführt wird.

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.

** Molecular Spectra and Molecular Structure, S. 661, Trans. Faraday. Soc. Sept. 1929.

*** F. Baldet, C. R. **180**, 820, 1925.

**** C. M. Blackburn, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 28, 1925.

Experimentelle Daten.

Tabelle 1.

System	Beobachtet	Frühere Messungen	Werte von v' und v''	Beobachtet	Frühere Messungen	Werte von v' und v''
Erste positive Gruppe *	6701	6704,7	—	6044	6045	—
	6672	6674,9	—	6013	6013	—
	6621	6623	—	5989	5989	—
	6593	6594	—	5959	5959	—
	6542	6544	—	5907	5906	—
	6513	6516	—	5884	5884	—
	6468	6468	—	5831	5831	—
	6439	6440,8	—	5804	5804	—
	6392	6394,6	—	5784	5782	—
	6125	6127,3	—	5752	5755	—
	6066	6069	—	—	—	—
Erste negative Gruppe **	5449	5450	11—15	4277	4278	0—1
	5227	5228,3	0—3	4236	4236	1—2
	4707	4709	0—2	4201	4199	2—3
	4651	4652	1—3	4167	4167	3—4
	4599	4599	2—4	4140	4140,7	4—5
	4553	4554	3—5	3915	3914	0—0
	4489	4489	9—11	3884	3884	1—1
	4466	4466	6—8	3859	3857,9	2—2
	4459	4459	7—9	3582	3582	1—0
Zweite positive Gruppe ***	4723	4723	3—9	3577	3577	0—1
	4666	4666	0—5	3536	3536	1—2
	4574	4574	1—6	3500	3500	2—3
	4490	4490	2—9	3469	3469	3—4
	4415	4416	3—8	3446	3446	4—5
	4356	4356	4—9	3371	3371	0—0
	4344	4344	0—4	3339	3339	1—1
	4269	4260	1—5	3309	3309	2—2
	4201	4201	2—6	3284	3284	3—3
	4141	4141	3—7	3268	3267	4—4
	4094	4094	4—8	3159	3159	1—0
	4059	4059	0—3	3136	3136	2—1
	3998	3998	1—4	3116	3116	3—2
	3894	3894	3—6	3104	3104	4—3
	3805	3805	0—2	2977	2977	2—1
	3755	3755	1—3	2962	2962	3—1
	3710	3710	2—4	2953	2953	4—2
	3671	3671	3—5	2820	2820	3—0
	3641	3642	4—6	2814	2814	4—1

Nachleuchten in Luft und Stickstoff. Es wird nicht unangebracht sein, hier einige Bemerkungen über das im Laufe dieser Versuche beobachtete Nachleuchten in Luft und Stickstoff zu machen. Wie bekannt, entsteht

* Frühere Messungen von R. T. Birge, Phys. Rev. **39**, 50—88, 1914.
** Frühere Messungen von Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.
*** Frühere Messungen von P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.

das in Stickstoffentladungsröhren beobachtete Nachleuchten durch die Bildung einer Stickstoffmodifikation, die zuerst von Strutt gefunden wurde und wegen ihrer chemischen und spektroskopischen Wirksamkeit auf Stoffe, die mit ihr in Berührung gebracht werden, aktiver Stickstoff genannt wurde. Wir erwähnten oben, daß als Gas, in dem die Entladung untersucht wurde, Stickstoff oder Luft benutzt wurde. Wenn bei der durch die Röhre hindurchgehenden Glimmentladung der Strom ausgeschaltet wird, so leuchtet das Gas in der Röhre im Dunkeln eine Zeitlang weiter. Dies ist offensichtlich das Stickstoffnachleuchten. Es ist jedoch bemerkenswert, daß man durch Verwendung hoher Frequenz das Nachleuchten bei auffallend niedervoltigem Strom durch das Gas erhalten kann. Der wichtigste Punkt ist aber offenbar der, daß das Vorhandensein von Verunreinigungen wie Sauerstoff oder CO_2 oder Wasserdampf im Stickstoff das Auftreten des Nachleuchtens nicht zu hindern scheint. Mit anderen Worten lassen sich aktiver Stickstoff und Nachleuchten durch Hochfrequenzentladungen in Luft ebenso leicht wie in reinem Stickstoff herstellen, obgleich frühere Forscher, die zur Herstellung aktiven Stickstoffs die Methode der kondensierten Entladung verwendeten, übereinstimmend berichtet haben, daß das Vorhandensein von mehr als 2% Sauerstoff im Stickstoff der Herstellung des aktiven Gases schädlich ist. Ganz neuerdings haben jedoch Herzberg* und J. Kaplan** aktiven Stickstoff auch in Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff herstellen können.

Das Nachleuchten wurde über ein beträchtliches Druckgebiet beobachtet. Ein Druck von 1 mm abwärts scheint für sein Auftreten sehr vorteilhaft zu sein. Das bei niederem Druck entstandene Nachleuchten dauert viel länger, als wenn es bei höherem Druck erzeugt wird, und es wurde beobachtet, daß, wenn man die Entladung durch ein Gas schickte, dessen Druck auf 10 bis 15 μ vermindert war, eine Art szintillierenden Nachleuchtens beim Ausschalten der Entladung zu sehen ist, was offenbar darauf hindeutet, daß zwischen dem aktivierten Gas und dem Glas oder dem unter niedrigem Druck aus der Glaswand abgegebenen Gas irgendeine Reaktion eintritt. In diesem Zustande wird durch Hinzulassen von Luft das Leuchten nicht unterdrückt, sondern im Gegenteil bemerkenswert verstärkt; ja die Röhre leuchtet bei plötzlichem Zutritt atmosphärischer Luft auf, ohne daß die Dauer des Nachleuchtens merklich beeinflußt wird. Diese Erscheinung tritt nicht ein, wenn das Nachleuchten bei Drucken von 0,5 mm oder mehr entstanden ist. Sowohl die Szintillationen als auch

* G. Herzberg, ZS. f. Phys. **46**, 878, 1928.
** J. Kaplan, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 258, 1928.

das Aufleuchten deuten darauf hin, daß eher metastabile Stickstoffatome als metastabile Moleküle für den beobachteten Effekt verantwortlich sind. Seit der ersten Erklärung des Stickstoffnachleuchtens durch Saha und Sur*, die die Theorie der Stöße zweiter Art** benutzten und die Aktivität des Stickstoffs metastabilen Stickstoffmolekülen, die auf 8,5 Volt angeregt sind, zuschrieben, haben verschiedene Forscher versucht, alle mit der Aktivierung des Stickstoffs verbundenen Erscheinungen umfassend einzuordnen und zu erklären. Jetzt haben J. Kaplan und Cario*** gezeigt, daß im aktiven Stickstoff neben metastabilen Stickstoffmolekülen auch metastabile Stickstoffatome eine wichtige Rolle spielen. Im vorliegenden Falle ist es wahrscheinlich, daß die Entladung bei niedrigem Druck die Bildung metastabiler Stickstoffatome stärker bevorzugt als bei höheren Drucken, und die Szintillationen und das Aufblitzen sprechen sehr stark zugunsten der Annahme von Dreierstößen, die Sponer**** zur Erklärung der langen Dauer des Nachleuchtens herangezogen hat. Die Versuche von Bonhoeffer und Kaminsky†, in denen sie eine Abnahme der Stärke des Nachleuchtens beobachteten, wenn sie den Partialdruck des Stickstoffs erhöhten, während der des aktiven Stickstoffs konstant blieb, scheinen jedoch zu diesem Ergebnis und der Sponerschen Hypothese in direktem Widerspruch zu stehen.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um Herrn Professor Dr. P. N. Ghosh dafür zu danken, daß er mir die Arbeitsgelegenheit in seinem Laboratorium angeboten hat, und auch für seine fördernde Diskussion des Problems.

Applied Physics Laboratory, University of Calcutta, 29. Mai 1930.

---

* M. N. Saha und N. K. Sur, Phil. Mag. **48**, 421, 1921.
** O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.
*** J. Kaplan und G. Cario, Nat. **121**, 906, 1928.
**** H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.
† K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky, ZS. f. Elektrochem. **32**, 636, 1926.

Anwendung der Methode der unendlichen Determinanten zur Berechnung der Eigenwerte im Falle des Starkeffekts.

Von **K. Basu** in Calcutta.

(Eingegangen am 30. Juni 1930.)

1. Das Problem des Starkeffekts ist vom wellenmechanischen Standpunkt von verschiedenen Autoren behandelt worden*. In diesem besonderen Falle gestattet die Schrödingersche Differentialgleichung die Trennung der Variablen in parabolischen Koordinaten und führt auf zwei Differentialgleichungen desselben Typs für die ξ- und η-Koordinate. Die Eigenwerte dieser Gleichungen wurden durch sukzessive Approximation nach der sogenannten „Störungsmethode" berechnet. Ich habe jedoch gefunden, daß man eine formal vollständige Lösung der Differentialgleichungen in Gestalt einer unendlichen Reihe von abgeleiteten Laguerreschen Polynomen erhalten kann; die Eigenwerte der Gleichungen ergeben sich gleichzeitig als die charakteristischen Wurzeln einer gleich Null gesetzten unendlichen Determinante. Diese Methode hat den Vorzug, daß sich die Aufgabe, die Eigenwerte bis zu irgendeiner gegebenen Näherung zu finden, auf das Problem zurückführen läßt, die Wurzeln der Determinantengleichung zu berechnen, wobei die mühsamen Integrationen, die die Störungsmethode im allgemeinen mit sich bringt, vermieden werden. Diese Methode der unendlichen Determinanten scheint auf wellenmechanische Probleme in größerem Maße bisher nicht angewendet zu sein. Ich habe es daher für nützlich gehalten, eine kurze Skizze der Methode in ihrer Anwendung auf den Starkeffekt zu geben. Es wird auch gezeigt, daß sich jede Wurzel der entstehenden Determinantengleichung ohne große Schwierigkeit berechnen läßt und die Berechnung wird in dieser Arbeit bis zur zweiten Näherung getrieben.

2. Wir folgen der Sommerfeldschen Bezeichnung** und schreiben die gewöhnliche Schrödingersche Gleichung für diesen Fall folgendermaßen:

$$\Delta\,\psi + \frac{8\,\pi^2\,m_0}{h^2}\left(E + \frac{Z\,e^2}{r}\right)\psi = \lambda\,x\,\psi,$$

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926; G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1927; I. Waller, ebenda **38**, 635, 1927; S. Epstein, Naturwiss. August 1928; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Kap. 11, § 2, 1929.

** l. c.

wo $\lambda = 8\pi^2 m_0 e J/h^2$. ($J$ ist das äußere Feld in Richtung der X-Achse.) Unter Benutzung parabolischer Koordinaten ξ, η, φ und unter der Annahme, daß

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta) e^{\pm i m \varphi}$$

ist, wird die gemeinsame Differentialgleichung für f_1 und f_2

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df}{dr} + \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right) f = \lambda r f,$$

in der die Konstanten die folgende Bedeutung haben:

$$A = 2\pi^2 m_0 E/h^2, \quad B = \frac{\pi^2 m_0}{h^2}(Z e^2 \mp \beta) \quad (\beta = \text{Separationskonstante})$$

$$C = -\frac{m^2}{4}, \qquad \lambda = \pm \frac{\pi^2 m_0}{h^2} e J.$$

Hierin entsprechen die doppelten Werte für B und λ den Differentialgleichungen für f_1 und f_2 in der gegebenen Reihenfolge.

Mit dem Ansatz

$$f = e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot \varrho^{\frac{m_2}{2}} \cdot w \qquad (\varrho = 2\sqrt{-A}\, r)$$

gelangen wir schließlich zu der Differentialgleichung

$$\varrho w'' + (m + 1 - \varrho) w' + n_i w = \lambda' \varrho^2 w, \tag{1}$$

in der der Kürze halber

$$n_i = \frac{B}{\sqrt{-A}} - \frac{1}{2}(m+1) \quad \text{und} \quad \lambda' = \frac{\lambda}{(2\sqrt{-A})^3}$$

gesetzt ist.

3. Es ist bekannt, daß die Lösung von Gleichung (1) bei fehlendem λ' eine Ableitung des Laguerreschen Polynoms ist, die wir mit $L^m_{m+n_i}$ bezeichnen und „ein zugeordnetes Laguerresches Polynom vom Grade n_i und vom Differentiationsgrad m" nennen wollen. Zur Lösung der vollständigen Gleichung (1) setzen wir eine Reihe dieser Polynome an, also

$$w = \sum_{r=0}^{\infty} a_{m+r} L^m_{m+r}(\varrho). \tag{2}$$

Setzen wir dies in Gleichung (1) ein und berücksichtigen, daß

$$\varrho L^m_{m+r}{}''(\varrho) + (m + 1 - \varrho) L^m_{m+r}{}'(\varrho) + r L^m_{m+r}(\varrho) = 0 \quad (r = 0, 1, 2 \ldots)$$

ist, so erhalten wir

$$\sum_{r=0}^{\infty} a_{m+r}(n_i - r) L^m_{m+r}(\varrho) = \lambda' \sum_{r=0}^{\infty} a_{m+r} \varrho^2 L^m_{m+r}(\varrho). \tag{3}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung gestattet eine Entwicklung nach zugeordneten Laguerreschen Polynomen, wie sich aus einer im nächsten Abschnitt aufgestellten Rekursionsformel ersehen läßt.

4. Man kann leicht zeigen, daß diese zugeordneten Laguerreschen Polynome eine folgendermaßen definierte erzeugende Funktion besitzen:

$$\frac{e^{\frac{-xt}{1-t}}}{(1-t)^{m+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_{m+n}^{m}(x)\cdot t^n}{(n+m)!} = \psi(x,t).$$

In der Tat läßt sich dies Ergebnis leicht aus dem im Courant-Hilbertschen Buch gegebenen entsprechenden Ergebnis für den Fall gewöhnlicher Laguerrescher Polynome ableiten. Durch Logarithmieren und Differentiation nach t erhalten wir:

$$[(m+1)(1-t)-x]\,\psi = (1-t^2)\,\psi',$$

wo ψ' die erste Ableitung von ψ nach t bedeutet. Setzen wir für ψ und ψ' ihre entsprechenden oben angegebenen Reihenwerte ein und setzen die Koeffizienten von t^n auf beiden Seiten gleich, so erhalten wir die Rekursionsformel

$$\frac{n+1}{n+m+1} L_{n+m+1}^{m}(x) - (2n+m+1-x)\,L_{n+m}^{m}(x) + (n+m)^2 L_{n+m-1}^{m}(x) = 0.$$

Durch wiederholte Anwendung dieser Formel finden wir, daß $x^2 L_{n+m}^{m}(x)$ sich durch fünf Polynome mit konstanten Koeffizienten vom Grade $n+2$, $n+1$, n, $n-1$, $n-2$ ausdrücken läßt. In der Tat ist

$$\begin{aligned} x^2 L_{m+n}^{m}(x) = {} & \frac{(n+1)(n+2)}{(n+m+1)(n+m+2)} L_{m+n+2}^{m}(x) - \frac{2(n+1)(2n+m+2)}{n+m+1} L_{m+n+1}^{m}(x) \\ & + (6n^2+6nm+6n+m^2+3m+2)\,L_{m+n}^{m}(x) \\ & - 2(n+m)^2(2n+m)\,L_{m+n-1}^{m}(x) + (m+n)^2(m+n-1)^2 L_{m+n-2}^{m}(x). \end{aligned}$$

5. Wenden wir dies Ergebnis auf die rechte Seite von Gleichung (3) an und setzen die Koeffizienten etwa von $L_{m+r}^{m}(\varrho)$ auf beiden Seiten gleich, so haben wir

$$\beta_{r-2}\cdot a_{m+r-2} + \gamma_{r-1}\cdot a_{m+r-1} + (\Theta+\alpha_r)\cdot a_{m+r} + \delta_{r+1}\cdot a_{m+r+1} + \varepsilon_{r+2}\cdot a_{m+r+2}, \quad (4)$$

wo wir die folgenden Abkürzungen benutzt haben:

$$\beta_{r-2} = \lambda' \frac{r(r-1)}{(r+m)(r+m-1)}; \quad \gamma_{r-1} = -\lambda' \frac{2r(2r+m)}{r+m};$$

$$\delta_{r+1} = -\lambda' 2(r+m+1)^2(2r+m+2); \quad \varepsilon_{r+2} = \lambda'(m+r+2)^2(m+r+1)^2;$$

$$\alpha_r = r + \lambda'(6r^2+6rm+6r+m^2+3m+2); \quad \Theta = -n_i.$$

Praktisch erhalten wir eine unendliche Folge von Beziehungen vom Typ (4). Durch Eliminieren der Koeffizienten $a_{m+r'}$, a_{m+r+1} usw. erhalten wir die folgende Determinantengleichung unendlicher Ordnung, aus der der Eigenwert Θ bestimmt werden muß:

$$\begin{vmatrix}
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots, \gamma_{r-3}, & \Theta+\alpha_{r-2}, & \delta_{r-1}, & \varepsilon_r, & 0, & 0, & 0, & \cdots \\
\cdots, \beta_{r-3}, & \gamma_{r-2}, & \Theta+\alpha_{r-1}, & \delta_r, & \varepsilon_{r+1}, & 0, & 0, & \cdots \\
\cdots, 0, & \beta_{r-2}, & \gamma_{r-1}, & \Theta+\alpha_r, & \delta_{r+1}, & \varepsilon_{r+2}, & 0, & \cdots \\
\cdots, 0, & 0, & \beta_{r-1}, & \gamma_r, & \Theta+\alpha_{r+1}, & \delta_{r+2}, & \varepsilon_{r+3}, & \cdots \\
\cdots, 0, & 0, & 0, & \beta_r, & \gamma_{r+1}, & \Theta+\alpha_{r+2}, & \delta_{r+3}, & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots
\end{vmatrix} = 0.$$

In dieser Determinante sind die Grenzen für r Null und ∞, so daß sie nach einer Seite begrenzt ist; die Elemente der ersten Reihe dieser Determinante sind $\Theta + \alpha_0$, δ_1, ε_2 und alle übrigen Null. Dies ist die im ersten Teil erwähnte Determinantengleichung*.

6. Wir gehen jetzt dazu über, die Methode zur angenäherten Berechnung der Wurzeln aufzuzeigen. Es ist klar, daß für λ' gleich Null die Wurzeln einfach dadurch gegeben sind, daß man die Diagonalglieder $\Theta + r (r = 0, 1, 2, \ldots)$ gleich Null setzt. Für den vorliegenden Fall ist es leicht einzusehen, daß die $r$te Wurzel für kleine Werte von λ' in der Nähe von $\Theta + \alpha_r = 0$ liegen muß. Zur Berechnung des Eigenwertes in der Nähe von $\Theta = -\alpha_r$ bis zur zweiten Näherung in λ' genügt es, die durch Einrahmung hervorgehobene fünfreihige Determinante um das Zentralelement $\Theta + \alpha_r$ an Stelle der ganzen unendlichen Determinante zu betrachten. Durch Ausrechnen und Vernachlässigen von Gliedern der dritten und höherer Potenzen in λ' erhalten wir

$$\begin{aligned}
&(\Theta+\alpha_r)(\Theta+\alpha_{r-1})(\Theta+\alpha_{r+1})(\Theta+\alpha_{r-2})(\Theta+\alpha_{r+2}) - \delta_{r-1}\gamma_{r-2}\cdot(\Theta+\alpha_r)(\Theta+\alpha_{r+1})(\Theta+\alpha_{r+2}) \\
&- \varepsilon_r\beta_{r-2}\cdot(\Theta+\alpha_{r-1})(\Theta+\alpha_{r+1})(\Theta+\alpha_{r+2}) - \delta_r\gamma_{r-1}\cdot(\Theta+\alpha_{r-2})(\Theta+\alpha_{r+1})(\Theta+\alpha_{r+2}) \\
&- \varepsilon_{r+1}\beta_{r-1}\cdot(\Theta+\alpha_r)(\Theta+\alpha_{r-2})(\Theta+\alpha_{r+2}) - \delta_{r+1}\gamma_r\cdot(\Theta+\alpha_{r-2})(\Theta+\alpha_{r-1})(\Theta+\alpha_{r+2}) \\
&- \varepsilon_{r+2}\beta_r\cdot(\Theta+\alpha_{r+1})(\Theta+\alpha_{r-2})(\Theta+\alpha_{r-1}) - \delta_{r+2}\gamma_{r+1}\cdot(\Theta+\alpha_{r-2})(\Theta+\alpha_{r-1})(\Theta+\alpha_r) = 0.
\end{aligned}$$

Dividieren wir durch

$$(\Theta + \alpha_{r-1})\ (\Theta + \alpha_{r+1})\ (\Theta + \alpha_{r-2})\ (\Theta + \alpha_{r+2}),$$

* Die Verwendung der unendlichen Determinante bringt natürlich die Frage nach ihrer Konvergenz mit sich. Ohne weiter auf mathematische Einzelheiten einzugehen, können wir sagen, daß die fragliche Determinante durch Multiplizieren der Reihen mit passenden Faktoren absolut konvergent gemacht werden kann. Die im nächsten Absatz gegebene Näherungsmethode kann daher als zu Recht bestehend angesehen werden.

so ergibt sich:

$$\Theta+\alpha_r=\left[\frac{\varepsilon_r\beta_{r-2}}{\Theta+\alpha_{r-2}}+\frac{\delta_r\gamma_{r-1}}{\Theta+\alpha_{r-1}}+\frac{\delta_{r+1}\gamma_r}{\Theta+\alpha_{r+1}}+\frac{\varepsilon_{r+2}\beta_r}{\Theta+\alpha_{r+2}}\right]\left[1-\frac{\delta_{r-1}\gamma_{r-2}}{(\Theta+\alpha_{r-1})(\Theta+\alpha_{r-2})}-\dots\right]^{-1}.$$

Lassen wir wieder kubische und höhere Ordnungen von λ' fort, so vereinfacht sich das zu

$$\Theta+\alpha_r=\frac{\varepsilon_r\beta_{r-2}}{\Theta+\alpha_{r-2}}+\frac{\delta_r\gamma_{r-1}}{\Theta+\alpha_{r-1}}+\frac{\delta_{r+1}\gamma_r}{\Theta+\alpha_{r+1}}+\frac{\varepsilon_{r+2}\beta_r}{\Theta+\alpha_{r+2}}.$$

Das heißt, daß der Eigenwert in der Nähe von $\Theta=-\alpha_r$ gegeben ist durch

$$\Theta+\alpha_r=\frac{\varepsilon_r\beta_{r-2}}{-\alpha_r+\alpha_{r-2}}+\frac{\delta_r\gamma_{r-1}}{-\alpha_r+\alpha_{r-1}}+\frac{\delta_{r+1}\gamma_r}{-\alpha_r+\alpha_{r+1}}+\frac{\varepsilon_{r+2}\beta_r}{-\alpha_r+\alpha_{r+2}}.$$

$$=\delta_{r+1}\gamma_r-\delta_r\gamma_{r-1}+\tfrac{1}{2}(\varepsilon_{r+2}\beta_r-\varepsilon_r\beta_{r-2})$$

(unter Vernachlässigung aller Glieder von höherer Ordnung als λ'^2)

$$=\lambda'^2[4\{(r+m+1)(2r+m+2)^2(r+1)-r(r+m)(2r+m)^2\}$$
$$+\tfrac{1}{2}\{(r+1)(r+2)(r+m+1)(r+m+2)-r(r-1)(r+m-1)(r+m)\}].$$

Interessant ist die Bemerkung, daß die vier Glieder in der obigen Klammer identisch mit den entsprechenden Gliedern von Sommerfeld sind (l. c. S. 191), die er durch Störungsrechnung erhalten hat. Beim Verwenden dieses Ergebnisses auf die Konstanten der beiden Differentialgleichungen in f_1 und f_2, wobei für λ' die richtigen Vorzeichen gewählt sind, schreiben wir:

$$\frac{\pi^2 m_0}{\sqrt{-A}}(Ze^3-\beta)-\tfrac{1}{2}(m+1)=r_1+\lambda'(6r_1^2+6r_1m+6r_1+m^2+3m+2)-\lambda'^2[4\{(r_1+m+1)$$
$$\cdot(2r_1+m+2)^2(r_1+1)-r_1(r_1+m)(2r_1+m)^2\}+\tfrac{1}{2}\{(r_1+1)(r_1+2)$$
$$\cdot(r_1+m+1)(r_2+m+2)-r_1(r_1-1)(r_1+m-1)(r_1+m)\}]. \quad (5)$$

$$\frac{\pi^2 m_0}{\sqrt{-A}}(Ze^2+\beta)-\tfrac{1}{2}(m+1)=r_2-\lambda'(6r_2^2+6r_2m+6r_2+m^2+3m+2)$$
$$-\lambda'^2[4\{(r_2+m+1)(2r_2+m+2)^2(r_2+1)-r_2(r_2+m)(2r_2+m)^2\}$$
$$+\tfrac{1}{2}\{(r_2+1)(r_2+2)(r_2+m+1)(r_2+m+2)-r_2(r_2-1)(r_2+m-1)(r_2+m)\}]. \quad (6)$$

Durch Addieren von (5) und (6) und einige notwendige algebraische Berechnungen kommen wir schließlich zu dem Ergebnis

$$\frac{2\pi^2 m_0 Ze^2}{\sqrt{-a}}=n\left[1+\frac{6\lambda}{(2\sqrt{-A})^3}(r_1-r_2)-\frac{2\lambda^2}{(2\sqrt{-A})^6}\{4m^2+17m(r_1+r_2+1)\right.$$
$$\left.+34(r_1^2+r_2^2-r_1r_2)+17(r_1+r_2)+18\}\right], \quad (7)$$

worin wir $n=r_1+r_2+m+1$ gesetzt haben. Das Ergebnis entspricht dem von Sommerfeld in Gleichung (33) (l. c. S. 191) gegebenen, wenn

wir n_1 und n_2 an Stelle von r_1 und r_2 lesen. Setzen wir nun den durch J ausgedrückten Wert von λ ein, so werden wir durch eine einfache Berechnung auf den folgenden Energiewert geführt:

$$E = -\frac{Rh}{n^2} + \frac{3h^2J}{8\pi^2 m_0 e Z}(r_1 - r_2)n - \frac{h^6 J^7}{16(2\pi e)^6 m_0^3 Z^4} n^4 [17n^2 - 3(r_1 - r_2)^2 - 9m^2 + 19].$$

Zum Schluß möchte ich ausdrücken, wie sehr ich Herrn Professor S. N. Bose von der Universität Dacca für seine Vorschläge und wertvolle Hilfe im Laufe dieser Arbeit verbunden bin.

Calcutta, 12. Juni 1930.

Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen.

Von **H. Schmolke** in Berlin.

(Eingegangen am 22. Juli 1930.)

Es wird gezeigt, daß das Wärmetheorem von Nernst bei der Betrachtung unterkühlter Phasen zwar nicht angewendet werden darf, daß es aber nicht gerechtfertigt erscheint, von einem „Versagen" des Theorems zu sprechen.

Die Allgemeingültigkeit des im Jahre 1905 von Nernst ausgesprochenen neuen Wärmesatzes wird bisweilen unter dem Hinweis bestritten, daß derselbe für Phasen im ungeordneten Zustand, z. B. für unterkühlte Flüssigkeiten, versage. Insbesondere wird geltend gemacht, daß die aus dem genannten Satz hinsichtlich der Entropie abgeleitete Forderung nicht erfüllt sei. Im folgenden soll diese Frage einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Die erwähnte Forderung in bezug auf die Entropie ergibt sich in nachstehender Weise: Zufolge dem Theorem gilt für den Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit eines isothermen, reversiblen Vorgangs $\lim dA/dT = 0$ (für $T = 0$). Ferner wäre für eine solche Zustandsänderung die Entropiedifferenz

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}.$$

Da schließlich nach dem zweiten Hauptsatz die zugeführte Wärme $Q = T\frac{dA}{dT}$ ist, folgt sofort $\lim (S_2 - S_1) = 0$ (für $T = 0$), d. h. in der Nähe des absoluten Nullpunktes sollen alle Vorgänge ohne Entropieänderung verlaufen.

Planck nimmt überdies an, daß beim absoluten Nullpunkt nicht nur die Entropieänderung, sondern auch der absolute Wert der Entropie verschwindet. Er setzt dementsprechend:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{c\,dT}{T}.$$

Ein Blick auf das letzte Integral lehrt, daß die spezifische Wärme c beim absoluten Nullpunkt gleich Null werden muß, wenn einerseits Plancks

Annahme gelten und andererseits die Entropie bei endlichen Temperaturen endliche Werte haben soll. Die experimentellen Untersuchungen der spezifischen Wärme lassen Plancks Hypothese als wohlbegründet erscheinen.

Bevor nunmehr zur Diskussion der aufgeworfenen Frage geschritten wird, sei noch kurz an die Definition des Entropiebegriffs erinnert. Sie lautet*: Das Integral aller aus der Umgebung aufgenommenen Wärmemengen, jeweils dividiert durch die absolute Austauschtemperatur, ist für ein thermodynamisches System, das auf reversiblem Wege aus dem Zustand 1 in einen anderen Zustand 2 überführt wird, unabhängig vom Wege und gleich der Differenz einer Zustandsfunktion $S_2 - S_1$, die man als Entropie des Systems bezeichnet. Der enge Zusammenhang zwischen Reversibilität und Entropie sei besonders betont.

Indessen hat die Entropie auch für irreversible Vorgänge Bedeutung. Sie kann z. B. als Maß der Irreversibilität dienen. Führt man nämlich nach Ablauf eines irreversiblen Vorgangs das betreffende System reversibel zum Anfangszustand zurück, so ist das Maß der Irreversibilität des Hinganges gleich der Differenz des reversiblen und des irreversiblen Integrals $\int \frac{dQ}{T}$, d. h. gleich

$$\int_{1_{\text{rev.}}}^{2} \frac{dQ}{T} - \int_{1_{\text{irrev.}}}^{2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 - \int_{1_{\text{irrev.}}}^{2} \frac{dQ}{T} .$$

Wenn eine reversible Rückgängigmachung des Vorgangs unmöglich ist, so wäre eine thermodynamische Bestimmung des Entropiebegriffs nicht denkbar. Dieser Fall liegt aber bei unterkühlten Flüssigkeiten vor. Bei denselben hört z. B. die Verdampfung auf, ein reversibler Prozeß zu sein, denn sofern die Substanz verdampft und danach wieder kondensiert wird, befindet sie sich in einem Zustand anderer molekularer Anordnung wie vorher. Sie besitzt demnach keinen reversiblen Dampfdruck. Der Entropiebegriff verliert daher seinen Sinn, und es kann weder die Entropieaussage des Nernsttheorems noch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung oder der letzterer zugrunde liegende zweite Wärmesatz bei der Betrachtung des Vorgangs herangezogen werden. Das Problem der unterkühlten Phasen ist eben thermodynamisch nicht zu erfassen, und man kann daher schwerlich sagen, daß das Wärmetheorem „versagt". Es liegt vielmehr in der Natur der Sache, daß es nicht anwendbar ist.

* W. Schottky, Thermodynamik. Berlin, Julius Springer, 1929.

Nun wäre allerdings die Möglichkeit vorhanden, die Entropie eines im inneren Gleichgewicht befindlichen Systems unmittelbar aus dem Zustand desselben zu bestimmen, denn nach Boltzmann gilt die Beziehung $S = k \log W$, wobei k eine Konstante und W der Wahrscheinlichkeitswert des Systemzustandes ist. Die Entropie erscheint im Sinne dieser Gleichung ganz unabhängig von der Betrachtung eines reversiblen Vorgangs. Daher liegt der Gedanke nicht fern, die Entropie einer unterkühlten Flüssigkeit in der Weise zu bestimmen, daß man diese zunächst reversibel auf die Temperatur bringt, bei welcher der Unordnungszustand zum Zustand des ungehemmten Gleichgewichts wird, und sodann den Wahrscheinlichkeitswert des letzteren feststellt. Der beschriebene Weg würde zum Ziele führen, wenn eine reversible Rückkehr zur Einfriertemperatur tatsächlich möglich wäre. Dies ist aber nicht der Fall. Der Vorgang des Einfrierens findet nämlich gar nicht bei einer genau bestimmten Temperatur statt, sondern erstreckt sich über ein Temperaturintervall und ist von der Schnelligkeit des Erkaltens abhängig. Auch mit Hilfe des Boltzmannschen Prinzips läßt sich somit die Entropie einer unterkühlten Phase nicht definieren, und das obige Ergebnis bleibt bestehen.

Zusammenfassung. Das Problem der unterkühlten Phasen entzieht sich der thermodynamischen Behandlung. Deshalb ist das Nernsttheorem naturgemäß nicht anwendbar. Von einem „Versagen" des Theorems zu sprechen, erscheint unberechtigt.

Der Hauptbeweis für die allgemeine Relativitätstheorie.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 25. Juli 1930.)

An der Hand der Entstehungsgeschichte der vielbesprochenen zusätzlichen Bewegung des Merkurperihels wird gezeigt, daß diese *keinen* konstanten Wert haben kann und daß sie sich zwanglos aus den Änderungen der Umdrehungsdauer der Erde herleiten läßt. Daher ist sie als Beweismittel für die Relativitätstheorie *hinfällig*.

Als unbestreitbarer Beweis für A. Einsteins Theorie gilt bekanntlich, daß seine Gleichungen „die Erklärung der von Le Verrier entdeckten (nach Anbringung der Störungskorrektionen übrigbleibenden) Perihelbewegung des Merkur liefern"*. Scheinbar ist diese Frage eine rein astronomische. Tatsächlich aber ist sie für die praktische Astronomie ziemlich belanglos, dagegen von einschneidender Bedeutung für die derzeitige *Physik* und damit für die gesamte Naturauffassung. Ich bezeichne die erwähnten „Störungskorrektionen" mit dem Wort „Newtonstörung" (N), die „von Le Verrier entdeckte Perihelbewegung" mit „Le Verrier-Effekt" (L) und die aus den Einsteinschen Formeln hergeleitete Perihelbewegung mit „Einstein-Effekt" (E). Der Beweis für die allgemeine Relativitätstheorie besteht somit darin, daß E genau gleich L sein soll, weiter, daß es keine „bessere" Hypothese geben könne, die den Betrag $= L$ liefert, endlich daß die Summe $N + L$ die Beobachtungen genau wiedergeben soll. Stillschweigend wird als unbestreitbare Tatsache angenommen, daß L im Jahrhundert einen feststehenden Wert von 43″ hat, daß somit für ein julianisches Jahr sein müsse:

$$L = 0{,}43''. \tag{1}$$

Daß dies indessen durchaus *keine* Erfahrungstatsache ist, wird sich zeigen**.

---

* A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, 1916, S. 43 (identisch mit Ann. d. Phys. **49**, 769, 1916).

** Ich habe dieses Problem unlängst Astron. Nachr. **238**, 181, 1930 erörtert; indessen scheint mir die nachfolgende Behandlung korrekter zu sein.

Die Relativitätstheorie liefert vermöge der Einsteinschen Formel*:

$$\Delta\tilde{\omega} = 24\pi^3 \frac{a^2}{T^2 c^2 (1-e^2)} \tag{2}$$

für ein julianisches Jahr:

$$E = 0{,}4293''. \tag{3}$$

Dabei ist die Lichtgeschwindigkeit $c = 299796$ km/sec, die Sonnenparallaxe $P_\odot = 8{,}80''$ angenommen. Letztere geht im Verein mit dem Radius des Erdäquators $R = 6378{,}388$ km in die Formeln ein, da die Lichtgeschwindigkeit auf astronomische Einheiten gebracht werden muß. Eine Verminderung von $P_\odot$ um $0{,}01''$ vermehrt den Wert von E um etwa $0{,}001''$. Die anderen Konstanten in (2) sind so sicher und genau bekannt, daß sie einen merklichen Einfluß auf E nicht haben. a, e, $\tilde{\omega}$ sind Halbachse, Exzentrizität und Länge des Perihels der Merkurbahn, T die siderische Umlaufszeit des Merkur in mittleren Sonnentagen, ε die mittlere Länge der Epoche, k die Gaußsche Konstante. Die Newtonstörung, die von den Massen sämtlicher Planeten abhängt, wurde von Le Verrier** zu

$$N = 5{,}2714'' \tag{4}$$

angenommen. Damit wird zunächst gerechnet. E. Grossmann hat allerdings gefunden***, daß mit den inzwischen genauer bestimmten Planetenmassen

$$N = 5{,}3384'' \tag{5}$$

sein muß. Damit wird der „unerklärte Rest", nämlich L um $0{,}0670''$ kleiner, als man bisher angenommen hatte. Le Verrier hat selbst den „Le Verrier-Effekt" zu

$$L = 0{,}383'', \tag{6}$$

also nicht wie oben Formel (1), bestimmt und auch *diesen* Betrag, nicht $0{,}43''$, als empirische Korrektion in seine Merkurtafeln eingeführt.

S. Newcomb**** hat später (durch Hinzunahme von vier weiteren Merkurdurchgängen):

$$L = 0{,}4295'' \tag{7}$$

---

* A. Einstein, a. a. O. S. 64.

** Vgl. ZS. f. Phys. **38**, 353, 1926. Dort ist S. 356, Formel (3) statt $(\cos s_i t + \beta_i)$ zu lesen: $\cos(s_i t + \beta_i)$ und analog in der Sinusformel.

*** Vgl. E. Grossmann, ZS. f. Phys. **5**, 282, 1921.

**** Astronomical Papers I, S. 473, 1882. Vgl. auch J. Chazy, La Théorie de la Relativité et la Mécanique Céleste 1928.

ermittelt. Mit Zuhilfenahme der äußerst unwahrscheinlichen Hypothese von Hall, wonach der Exponent des Gravitationsgesetzes 2,000000151 statt 2 wäre, hat er dann

$$L = 0{,}4337'' \tag{8}$$

als empirische Korrektion in seine Merkurtafeln aufgenommen. Das ist offenbar ein rein *rechnerisches* Interpolationsverfahren *ohne jede physikalische* Grundlage.

Der Le Verrier-Effekt im allgemeinen beruht indessen fast ausschließlich auf Beobachtungen der Durchgänge des Merkur vor der Sonnenscheibe, die man damals für erheblich genauer hielt, als die Beobachtungen des Merkur am Meridiankreise. Und zwar auf neun Novemberdurchgängen, die in der Nähe des aufsteigenden, und fünf Maidurchgängen, die in der Nähe des absteigenden Knotens stattfinden. Noch *vor* der Anbringung der Korrektion (6) hatte Le Verrier* aus seinem Elementensystem für 1850 die genannten Durchgänge berechnet und festgestellt, daß sie die betreffenden Beobachtungen nicht genau darstellten. Vielmehr ließen seine theoretischen Formeln in den wahren heliozentrischen Längen des Merkur folgende Restglieder** $\delta\lambda$ bei den *November*durchgängen übrig:

Zeitpunkt	Eintritt	Austritt
1697,84	. . . . .	$0{,}39\,\delta\lambda + 0{,}45'' = 0$
1723,85	$0{,}45\,\delta\lambda - 0{,}86'' = 0$	. . . . .
1736,86	$0{,}28\,\delta\lambda + 0{,}75 = 0$	$0{,}16\,\delta\lambda + 0{,}13 = 0$
1743,84	$0{,}34\,\delta\lambda - 0{,}01 = 0$	$0{,}42\,\delta\lambda + 0{,}92 = 0$
1769,85	$0{,}44\,\delta\lambda + 0{,}99 = 0$	. . . . .
1782,86	$0{,}17\,\delta\lambda - 0{,}92 = 0$	$0{,}03\,\delta\lambda + 0{,}23 = 0$
1789,84	$0{,}38\,\delta\lambda + 1{,}81 = 0$	$0{,}44\,\delta\lambda + 0{,}97 = 0$
1802,85	. . . . .	$0{,}46\,\delta\lambda + 1{,}47 = 0$
1848,86	$0{,}46\,\delta\lambda + 2{,}27 = 0$	. . . . .

(9)

Bei den *Mai*durchgängen dagegen die Restglieder $\delta\lambda'$:

Zeitpunkt	Eintritt	Austritt
1753,34	. . . . .	$0{,}77\,\delta\lambda' + 12{,}05'' = 0$
1786,34	$0{,}45\,\delta\lambda' + 4{,}84'' = 0$	$0{,}65\,\delta\lambda + 5{,}11 = 0$
1799,34	$0{,}80\,\delta\lambda + 5{,}65 = 0$	$0{,}69\,\delta\lambda + 3{,}83 = 0$
1832,34	$0{,}61\,\delta\lambda + 0{,}17 = 0$	$0{,}77\,\delta\lambda - 0{,}58 = 0$
1845,35	$0{,}74\,\delta\lambda - 1{,}03 = 0$	. . . . .

(10)

* Vgl. F. Tisserand, Traité de Mécanique Céleste IV, S. 516ff.
** F. Tisserand, a. a. O. S. 519.

Le Verrier setzt nun:

$$\delta\lambda = \alpha + \beta t \quad \text{und} \quad \delta\lambda' = \alpha' + \beta' t, \tag{11}$$

worin t die von 1850 an gerechnete Zeit in Jahren ist.

Aus den 13 bzw. 8 Bedingungsgleichungen findet er durch Ausgleichsrechnung:

$$\alpha = -4{,}43''; \ \beta = -0{,}0310''; \ \alpha' = +3{,}22''; \ \beta' = +0{,}1884''. \tag{12}$$

Er behandelt also die Restglieder als *zufällige* Beobachtungsfehler, was die Möglichkeit ausschaltet, daß sie weitere *systematische* „Fehler" enthalten, abgesehen von dem Einfluß von t in der ersten Potenz. Sodann zeigt er, daß, wenn $\delta\varepsilon$, δe, $\delta\tilde{\omega}$ konstante Verbesserungen der von ihm benutzten Elemente ε, e, $\tilde{\omega}$ darstellen, wegen der gegenseitigen Lage der Merkur- und der Erdbahn die folgenden Beziehungen (13) und (14) gelten müssen:

$$\left.\begin{aligned} 1{,}492\,\delta\varepsilon - 1{,}044\,\delta e - 0{,}492\,\delta\tilde{\omega} &= \alpha, \\ 0{,}712\,\delta\varepsilon + 0{,}916\,\delta e + 0{,}284\,\delta\tilde{\omega} &= \alpha'. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Das ist hier von untergeordnetem Interesse, sehr wichtig dagegen:

$$\left.\begin{aligned} 1{,}492\,\delta n - 1{,}044\,e' - 0{,}492\,\tilde{\omega}' &= \beta, \\ 0{,}712\,\delta n + 0{,}916\,e' + 0{,}284\,\tilde{\omega}' &= \beta'. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Hier ist δn eine Korrektion der mittleren jährlichen Bewegung n, e' eine Korrektion der jährlichen theoretischen Änderung de/dt der Exzentrizität und $\tilde{\omega}'$ eine Korrektion der jährlichen theoretischen Änderung des Perihels $d\tilde{\omega}/dt = N$, somit offenbar:

$$\tilde{\omega}' = L. \tag{15}$$

Die Elimination von δn aus (14) ergibt die Beziehung:

$$\tilde{\omega}' + 2{,}726\,e' = -0{,}920\,\beta + 1{,}928\,\beta'. \tag{16}$$

Und dies liefert mit (12):

$$\tilde{\omega}' + 2{,}726\,e' = 0{,}3917''. \tag{17}$$

Durch strengere, aber erheblich weitläufigere Rechnung fand Le Verrier sodann die von (17) kaum verschiedene Beziehung:

$$\tilde{\omega}' + 2{,}72\,e' = 0{,}383''. \tag{18}$$

Und *ausschließlich* auf (18) bzw. auf (16) beruht überhaupt der „Le Verrier-Effekt". Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, das aus (14) eliminierte

δn sei eine Konstante. Und dies *mußte* Le Verrier annehmen, da er die mittlere Bewegung n selbst als eine solche betrachten mußte. Denn in $n^2a^3 = k^2(1+m)$ sind nicht nur die Gaußsche Konstante k und die Planetenmasse m Konstanten, sondern auch a nach dem bekannten Satz von der Unveränderlichkeit der großen Achsen. Der Versuch, den Wert von e' aus Meridiankreisbeobachtungen zu bestimmen, ist Le Verrier nicht gelungen. Er fand nur, daß dieser Wert negativ und sehr klein sein müsse. Daß die Anbringung der Konstanten (12) die Restglieder in den Tabellen 9 und 10 erheblich herabdrücken muß, ist eine zwangsläufige Folge der Methode der kleinsten Quadrate. Ich verzichte auf die Wiedergabe dieser neuen Reste*.

Bildet man da, wo Eintritt und Austritt beide beobachtet wurden, jeweils das Mittel, so liefern die Konstanten (12) für $\delta\lambda$ bei den *November*durchgängen folgende Werte: Beobachtung minus Rechnung:

$$\left.\begin{array}{lll} 1697 - 0{,}83'' & 1743 - 0{,}14'' & 1789 - 0{,}83'' \\ 1723 + 2{,}43 & 1769 - 0{,}25 & 1802 - 0{,}10 \\ 1736 - 1{,}18 & 1782 + 5{,}80 & 1848 - 0{,}53 \end{array}\right\} \quad (19)$$

und für $\delta\lambda'$ ebenso bei den *Mai*durchgängen:

$$\left.\begin{array}{lll} 1753 - 0{,}66'' & 1799 + 0{,}02'' & 1845 - 0{,}90'' \\ 1786 - 0{,}27 & 1832 + 0{,}38 & \end{array}\right\} \quad (20)$$

In (19) zeigt sich kein ausgesprochener Gang der Reste. Da überdies die Novemberdurchgänge im Le Verrier-Effekt gemäß (16) sich erheblich schwächer auswirken als die Maidurchgänge, so genügt für β offenbar ein *Mittelwert*, wie ihn Le Verrier verwendet hat. Indessen scheinen die Durchgänge von 1723 und 1782 mit groben Fehlern behaftet zu sein. Und, wenn ein zwischen den Gruppen (19) und (20) *zeitlich* besser übereinstimmendes Beobachtungsmaterial hergestellt werden soll, schaltet man wohl zweckmäßig außer den obigen beiden, noch die Durchgänge von 1697 und 1736 aus. Die Ausgleichsrechnung liefert dann an Stelle von (12)

$$\alpha = -5{,}09'', \quad \beta = -0{,}0343'', \quad (21)$$

was überdies von Le Verriers Werten nur unerheblich abweicht.

Dagegen spricht sich in (20) ein unverkennbarer Gang aus, der unmöglich auf Zufall beruhen kann. Daher darf man hier nicht einfach bei dem Ergebnis der Ausgleichsrechnung stehen bleiben.

---

* Nachzulesen F. Tisserand, a. a. O. S. 521.

Die Restglieder in (20) verschwinden, wenn statt des Mittelwertes $\beta' = 0{,}1884''$ für die verschiedenen Epochen für β die Werte: $+0{,}1952''$; $+0{,}1926''$; $+0{,}1880''$; $+0{,}1665$ und $-0{,}0055''$ verwendet werden. Mit diesen Werten von β' und dem Wert $\beta = -0{,}0343''$ wird die für den Le Verrier-Effekt *maßgebende* rechte Seite von (17) für 1753, 1786, 1799, 1832, und 1845 bzw.: $0{,}4070''$; $0{,}4028''$; $0{,}3785''$; $0{,}3524''$ und 0,0209. Um also die von Le Verrier benutzten Durchgänge zwischen 1750 und 1850 befriedigend darzustellen, bleibt nichts anderes übrig, als die Annahme, der von den Relativisten für eine unbestrittene Konstante gehaltene Le Verrier-Effekt sei in der Tat *veränderlich*. Denn die „zusätzliche" Perihelbewegung im Jahrhundert hat zwischen den Epochen 1753 und 1845 nach dem vorigen von etwa $41''$ auf nur etwa $2''$ abgenommen. Aus diesem Grunde kann der Le Verrier-Effekt für die allgemeine Relativitätstheorie *durchaus kein Beweismittel* sein. Das nämliche ergibt sich aus folgender ganz anders gearteten Überschlagsrechnung:

Behält man Le Verriers Werte $\alpha = -4{,}43''$ und $\beta = -0{,}0310''$ bei und bestimmt α' und β' aus den Durchgängen von 1753 und 1786 *allein*, so ergibt sich $\alpha' = 5{,}61''$ und $\beta' = 0{,}2200''$ und dies liefert statt (17):

$$\tilde{\omega}' + 2{,}726\, e' = 0{,}4525''. \tag{21 a}$$

Aus den Durchgängen von 1832 und 1845 *allein* folgt dagegen $\alpha' = 2{,}80''$ und $\beta' = 0{,}0870''$ und damit statt (17) und (21 a):

$$\tilde{\omega}' + 2{,}726\, e' = 0{,}1959''. \tag{22}$$

Auch hieraus geht hervor, daß zwischen 1779 und 1838 der Le Verrier-Effekt von etwa $45''$ säkular auf etwa $20''$ säkular zurückgegangen sein muß. Folglich hat er keine „reale Existenz" in dem Sinne, wie die Relativitätstheorie annimmt. Wären $\tilde{\omega}'$ und e' wirklich dynamische Effekte, d. h. entsprächen sie der *Wirklichkeit* der Natur bezüglich der Bahnbewegung des Merkur, so könnten sie so starke Schwankungen ganz unmöglich aufweisen. Noch viel weniger aber könnten diese Schwankungen von der Einsteinschen Theorie „erklärt" werden. Der Hauptbeweis der allgemeinen Relativitätstheorie darf also als völlig *gescheitert* angesehen werden.

Ich eliminiere nun aus (14) nicht δn, sondern die ohnehin sehr kleine Größe e'. Damit ergibt sich als Gegenstück zu (16):

$$\delta n = 0{,}0731\, \tilde{\omega}' + 0{,}4341\, \beta + 0{,}4948\, \beta'. \tag{23}$$

Offenbar hatte Le Verrier nicht daran gezweifelt, daß δn eine ihrem Wesen nach konstante Verbesserung für seine durch Beobachtungsfehler leicht entstellte mittlere jährliche Bewegung des Merkur sein müsse. Ein solcher Fehler wird wohl auch vorhanden sein und seine Verbesserung $\delta_0 n$ muß dann einen (kaum sehr großen) Teil von δn ausmachen. Enthält aber δn außerdem noch einen „systematischen Fehler", dessen Korrektion mit Δn bezeichnet werden soll, so ist natürlich

$$\delta n = \Delta n + \delta_0 n. \tag{24}$$

Wäre nebenbei bemerkt sowohl $\delta_0 n$ als Δn, mithin auch $\delta n = 0$, so würde (12) in (23) eingesetzt, $\tilde{\omega}' = -1{,}0913''$ ergeben, d. h. die vielbesprochene Perihelbewegung wäre nicht rechtläufig, sondern rückläufig und mehr als doppelt so groß als der Le Verrier-Effekt gewöhnlich angenommen wird.

Um in (23) die Grossmannsche Massenverbesserung (5) im Betrage von $0{,}0670''$ unterzubringen, muß, wie eine einfache Überlegung zeigt, der Faktor von $\tilde{\omega}'$ auf 0,0682 heruntergedrückt werden. (23) und (24) werden zu:

$$\Delta n + \delta_0 n = 0{,}0682\,\tilde{\omega}' + 0{,}4341\,\beta + 0{,}4948\,\beta'. \tag{25}$$

Dies zeigt: Auch wenn $\delta_0 n$ auf irgendeinem *anderen* Wege *zuverlässig* ermittelt wäre oder ist, aber Δn noch nicht, läßt sich jeder *beliebige* Betrag von $\tilde{\omega}'$ gemäß Formel (25) auf Δn *abwälzen*. Solange letzteres nicht ebenfalls bekannt ist, läßt sich umgekehrt auf Grund der Durchgangsbeobachtungen über einen Periheleffekt $\tilde{\omega}'$ *überhaupt nichts* aussagen*.

Mit Le Verriers β und β', Formel (12), und unter Voraussetzung $\delta_0 n = 0$ liefert die reine Newtonsche Theorie (d. h. $\tilde{\omega}' = 0$):

$$\Delta n = 0{,}0798''. \tag{26}$$

Dagegen die Einsteinsche Theorie (d. h. $\tilde{\omega}' = E = 0{,}4293''$):

$$\Delta n = 0{,}1091''; \tag{27}$$

endlich das auf die Gravitation übertragene Webersche Gesetz ($\tilde{\omega}' = 0{,}1431''$):

$$\Delta n = 0{,}0896''. \tag{28}$$

Mit $\beta = -0{,}0343''$ würden die rechten Seiten von (26), (27) und (28) nur um $0{,}0014''$ kleiner. Für einen der drei Ansätze läßt sich auf Grund

---

* Mit einem aus der Erfahrung etwa gewonnenen Wert von Δn und auf Grund der sofort zu erwähnenden Hypothese wird sich zum Schluß eine plausible Deutung der Formel (25) ergeben.

von (25) nur dann entscheiden, wenn auf anderem Wege als die Durchgangsbeobachtungen des Merkur *sowohl* $\delta_0 n$ *als auch* Δn *genau genug* bekannt werden. Keinesfalls ist die Relativitätstheorie mit den Durchgangsbeobachtungen, die Le Verrier benutzt hat, verträglich, ohne daß eine *weitere* Hypothese, nämlich eine solche bezüglich von Δn hinzugenommen wird.

Nun ist es bekanntermaßen möglich oder vielmehr wahrscheinlich, daß die unbekannte Ursache für die Abweichung $\dot{\Delta} n$ in der Abnahme der *Umdrehungsgeschwindigkeit*, d. h. Zunahme der Rotationsdauer der Erde besteht. Bleibt nämlich die aus der Erdrotation abgeleitete mittlere Sonnenzeit („*Rotationszeit*") hinter der durch die Planetenbewegungen gemäß dem Newtonschen Gesetz bedingten (natürlich „gleichförmig ablaufenden") „*kosmischen Zeit*" jährlich um j Sekunden d. h. um $j \cdot 3{,}17 \cdot 10^{-8}$ ihres Betrages *zurück*, so wird ein Beobachter, der diesen Umstand nicht kennt, die mittleren jährlichen Bewegungen aller Planeten um $j \cdot 3{,}17 \cdot 10^{-8}$ ihres Betrages *zu groß* ermitteln. Er wird dies zunächst, wie Le Verrier, der „Ungenauigkeit" der Beobachtungen zuschreiben. Dieser (konstante) Betrag wäre für Merkur $j \cdot 0{,}1705''$, für die Erde $j \cdot 0{,}0411''$. Für die Merkurdurchgänge darf dann in genügender Näherung

$$\Delta n = j \cdot (0{,}1705'' - 0{,}0411'') = j \cdot 0{,}1294'' \qquad (29)$$

angesetzt werden. Für die drei Annahmen (26), (27), (28) wäre mithin j bzw. 0,62; 0,85; 0,70 Sekunden. Das liegt durchaus im Bereiche der Möglichkeit. Für $\delta_0 n \gtrless 0$ würden sich diese Beträge um eine und dieselbe kleine Konstante ändern, die $\delta_0 n$ entspricht. Solange wir nicht anderweitig bestimmte Kenntnis von j und $\delta_0 n$ besitzen, kann *jeder Wert* eines „Le Verrier-Effekts" als *Scheineffekt* infolge einer entsprechenden Verzögerung der Erdumdrehungsgeschwindigkeit gedeutet werden.

Dazu kommt noch, daß β und β', namentlich die letztere Größe, wie oben dargelegt wurde, sicher *nicht konstant* sind. Die Erdumdrehung wird also, wie bekanntlich auch aus den Schwankungen der Mondbewegung geschlossen werden muß, nicht nur einer konstanten Verzögerung unterliegen, sondern auch merkliche, relativ kurzperiodische Schwankungen erleiden. Die Erklärung solcher Pendelungen wäre wohl in Störungen der Rotation durch das zähflüssige Erdinnere zu suchen, das sich an der festen Erdrinde reibt.

In der Nähe des absteigenden Knotens der Merkurbahn, d. h. in der heliozentrischen Länge 227° 9′ (also bei den Maidurchgängen) bewegt sich

der Merkur in der Sekunde heliozentrisch um 0,1223″, die Erde um 0,0403″. Die Differenz ist 0,0820″. Damit lassen sich die Werte der Tabelle 20 in Zeit umrechnen.

Man erhält in Zeitsekunden:

$$\begin{array}{lll} 1753: -8{,}05^s & 1799: +0{,}24^s & 1845: -10{,}98^s \\ 1786: -3{,}30 & 1832: +4{,}64 & \end{array} \quad (30)$$

Die Kurve dieser Werte steigt zwischen 1753 und 1799 ziemlich gleichförmig an; nach 1832 *scheint* ein ganz unvermittelter Sprung nach abwärts einzutreten. Indes liefert die Interpolationsformel von Lagrange aus den obigen fünf Werten die interpolierten Werte:

$$1803: +1{,}73^s;\quad 1813: +5{,}16^s;\quad 1823: +6{,}95^s;\quad 1838: -0{,}30^s, \quad (31)$$

Mit diesen Kurvenpunkten läßt sich die Kurve schon ziemlich befriedigend zeichnen. Sie erreicht um das Jahr 1823 einen Scheitelpunkt, dann fällt sie zunächst mäßig rasch, dann immer schneller. Eine Periode der Pendelung ist hieraus noch nicht zu ermitteln. Sie dürfte etwa von der Größenordnung eines Jahrhunderts sein. Die Amplitude wäre im Vergleich mit der jährlichen Verzögerung recht erheblich.

Aus den Novemberdurchgängen müßte eine völlig analoge Kurve folgen; doch sind diese Beobachtungen offenbar mit zu großen Fehlern behaftet oder man müßte noch Überlagerungen durch raschere Pendelungen annehmen. Schließlich darf noch auf folgendes hingewiesen werden: Sieht man vorübergehend von den Pendelungen der Rotationsgeschwindigkeit ab, d. h. betrachtet man die jährliche Zunahme j der Rotationsdauer und damit Δn als Konstante, so folgt aus (25) und (29) mit Le Verrier β und β':

$$\tilde{\omega}' = 18{,}96\, j + 14{,}66\, \delta_0 n - 1{,}157''. \quad (32)$$

Diese Formel ist nun im Gegensatz zu den Erörterungen (26), (27) und (28) offenbar zu deuten: An der Hand der von Le Verrier benutzten Beobachtungen der Merkurdurchgänge muß eine Zunahme der Dauer der Erdrotation von j Zeitsekunden im Jahre dem Beobachter eine *scheinbare* Zusatzbewegung des Merkurperihels in dem Betrage *vortäuschen*, wie Formel (32) angibt. Die wahrscheinlich vorhandenen Schwankungen der Rotation würden sich als Schwankungen des Koeffizienten von j in (32) auswirken.

Absichtlich habe ich keine weiteren Durchgänge als die von Le Verrier benutzten herangezogen, da es mir um die Entstehungsgeschichte des Le Verrier-Effekts allein zu tun war. Es hat sich ergeben, daß dieser Effekt als Beweismittel für die allgemeine Relativitätstheorie jedenfalls *völlig* ungeeignet ist. Ob diese Theorie indessen *neben* den Änderungen der Erdrotation überhaupt noch *zulässig* ist, könnte erst die sorgfältige Bearbeitung eines sehr viel umfangreicheren Beobachtungsmaterials, namentlich den Mond betreffend, mit voller Sicherheit entscheiden. Es ist zu hoffen, daß sich ein Bearbeiter findet.

Ludwigsburg, 23. Juli 1930.

Bemerkung zu meiner Arbeit: Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen.

Von **Otto Beeck** in Danzig-Langfuhr.

(Eingegangen am 31. Juli 1930.)

In Band 61, S. 251, 1930 dieser Zeitschrift habe ich versucht, den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen unter gewissen Voraussetzungen rechnerisch zu ermitteln. Dabei war die Hauptannahme die, daß alle Ablenkungswinkel gleich wahrscheinlich sind. Es sind nun für den Fall der Ramsauerschen Zwei-Käfigmethode folgende zum Teil nachträgliche Feststellungen zu machen:

1. Die Ströme I und i, die in dem hinteren Käfig bzw. in beiden Käfigen zusammen gemessen werden, sind durch Verwendung endlicher großer Blenden zu groß gemessen.

2. Sind jedoch die Blenden B und C gleich groß, so sind unter meinen Annahmen beide Werte I und i zur Korrektion mit demselben Faktor zu multiplizieren.

3. Punkt 2 gilt aber nur dann, wenn die geometrischen Verhältnisse der Apparatur so sind, daß unbeeinflußte Teilchen nicht in den vorderen Käfig gelangen können; also für das Vakuum gilt: $I_{vac} = i_{vac}$.

Da es bei der Berechnung des Wirkungsquerschnitts nur auf das Verhältnis der beiden Meßwerte I und i ankommt, so ist nach Punkt 2 die Blendengröße ohne Einfluß auf das Ergebnis. Dieses Resultat hätte sich auch für den speziellen Fall bei Benutzung der Versuchswerte ergeben müssen, falls Punkt 3 erfüllt wäre, also $I_{vac} = i_{vac}$ wäre. Da Punkt 3 aber nicht erfüllt ist, also $I_{vac} \neq i_{vac}$ ist, so sind dadurch die für den speziellen Fall benutzten Versuchswerte gefälscht. Die von mir errechnete Korrektion ist nun auf die Benutzung dieser gefälschten Versuchswerte zurückzuführen, und es muß richtiggestellt werden, daß unter meinen Annahmen bei Benutzung der Ramsauerschen Zwei-Käfigmethode die Blendengröße ohne Einfluß auf den Wirkungsquerschnittswert ist.

Für Methoden, die nicht mit zwei Käfigen* und dem Doppelverhältnis zweier Messungen arbeiten, behalten meine Betrachtungen über den Einfluß der Spaltbreite oder Blendengröße volle Gültigkeit.

Herrn Dr. Didlaukies, Berlin, Forschungsinstitut der A. E. G. danke ich, daß er mich freundlicherweise auf diesen Tatbestand aufmerksam gemacht hat.

---

* Zum Beispiel H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921; O. A. Åkesson, Lunds Årsskrift **12**, 11, 1916; R. B. Brode, Phys. Rev. **25**, 636, 1925; R. T. Cox, ebenda **34**, 1426, 1929.

Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte.

Von **Max Born** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1930.)

Es wird gezeigt, wie man mit Hilfe einer von Slater stammenden Methode die Heitlerschen Formeln für die chemischen Bindungskräfte zweier (ungleicher) Atome ohne Anwendung der Gruppentheorie ableiten kann.

In einer sehr lesenswerten Abhandlung hat Herr Slater* gezeigt, daß man die Theorie der Atomstrukturen (Multipletts) ohne Anwendung von gruppentheoretischen Methoden gewinnen kann. Der Gedanke besteht darin, überhaupt nur antisymmetrische Eigenfunktionen zuzulassen, wodurch die Betrachtung der vollen Permutationsgruppe überflüssig gemacht wird; von den Eigenschaften der Drehgruppe aber braucht man nur einige einfache Sätze über den Drehimpuls und den Spin (d. h. über die infinitesimale Drehgruppe). Dieselbe Methode ist von Bloch bei Untersuchungen über Ferromagnetismus und elektrische Leitfähigkeit sehr erfolgreich angewandt worden**; er hat gezeigt, wie man auf diese Weise leicht explizite die allgemeinen Formeln für die Multiplizitäten und auch für die Mittelwerte der Störungsenergien der verschiedenen Termsysteme erhalten kann, wenn als nullte Näherung verschwindende Wechselwirkung aller Elektronen genommen wird.

Da die Schwierigkeit, in die Gruppentheorie einzudringen, sicher viele Physiker und Chemiker von dem Studium der quantenmechanischen Literatur über Atom- und Molekülstrukturen abhält, möchte ich zur Propagierung der Slaterschen Ideen einige weitere Ergebnisse der Quantentheorie der chemischen Bindung, die von Heitler und London unter beträchtlichem Aufwande von Gruppentheorie gewonnen worden sind, hier ganz kurz elementar ableiten***.

§ 1. Konstruktion antisymmetrischer Entwicklungsfunktionen. Wir betrachten zwei Atome mit den Kernen a und b; die Anzahl der Elektronen sei ν_a bzw. ν_b, und wir setzen

$$N = \nu_a + \nu_b. \tag{1}$$

---

* J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.

** F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.

*** Ich bin Frl. T. Ehrenfest für Rat und Hilfe bei dieser Arbeit zu großem Danke verpflichtet. Auch Herr Dr. W. Heitler hat mich durch kritische Bemerkungen in freundlicher Weise unterstützt.

Wir numerieren zunächst die Elektronen von a mit dem Index $\alpha = 1, 2, \ldots \nu_a$, die von b mit dem Index $\beta = \nu_a + 1, \ldots N$. Jedes Elektron hat drei Raum- und eine Spinkoordinate, die wir im Symbol x_α bzw x_β zusammenfassen. Das Atom a hat eine *antisymmetrische* Eigenfunktion von $4\,\nu_a$ Argumenten, die wir $u_k(x_1, \ldots x_{\nu_a})$ oder noch kürzer $u_k(x_a)$ schreiben; der Index k faßt dabei *alle* Quantenzahlen *einschließlich* der des Spins zusammen. Ebenso sei die *antisymmetrische* Eigenfunktion des Atoms b mit $v_l(x_{\nu_a+1}, \ldots x_N)$ oder kurz mit $v_l(x_\beta)$ bezeichnet, wo der Index l wieder die Spinquantenzahl einschließt.

Wir bilden das Produkt

$$u_k(x_a)\, v_l(x_\beta) = \varphi_{kl}(x) = \varphi_K(x), \tag{2}$$

wobei von jetzt an Indexpaare (k, l) durch einen Index K (oder $L, \ldots$) ersetzt werden sollen. $\varphi_K(x)$ ist nicht in *allen* N Elektronen antisymmetrisch; ist P eine Permutation der Elektronen, bei der Elektronen des einen Atoms mit denen des anderen vertauscht werden, so ist $P\,\varphi_K(x)$ von $\pm\,\varphi_K(x)$ verschieden. Man kann aber leicht eine eindeutig bestimmte antisymmetrische Funktion bilden. Ist

$$P(1, 2, \cdots \nu_a, \nu_a + 1, \cdots N) = n_1\, n_2 \cdots n_{\nu_a}\, n_{\nu_a+1} \cdots n_N$$

irgendeine Permutation der ursprünglichen Numerierung der Elektronen, so können wir die Gesamtheit dieser $N!$ Permutationen so einteilen*, daß die Permutationen jedes Teiles sich nur durch eine Permutation der ersten ν_a Indizes und eine Permutation der letzten $\nu_b = N - \nu_a$ Indizes voneinander unterscheiden; wir nennen einen solchen Teil einen *Austausch A* (einschließlich der Identität). Es gibt offenbar

$$\binom{N}{\nu_a} = \frac{N!}{\nu_a!\;\nu_b!}$$

verschiedene Austausche, und jeder kann durch $\nu_a!\;\nu_b!$ Permutationen P dargestellt werden. Wir ordnen jedem Repräsentanten P von A das Zeichen + oder − zu, je nachdem es sich um eine gerade oder ungerade Permutation P *aller* Indizes handelt. Die Austausche kann man weiter einteilen in solche 0., 1., 2., ... Ordnung, je nachdem sie durch keine, eine, zwei, ... Transpositionen T eines der ersten ν_a mit einem der letzten ν_b Indizes gekennzeichnet sind; symbolisch geschrieben**:

$$(A) = 1 + (T) + (T^2) + \cdots \tag{3}$$

* In der Sprache der Gruppentheorie ist diese Einteilung die Zerlegung der Gruppe in eine Untergruppe und ihre Nebengruppen; die Untergruppe besteht aus den $\nu_a!\;\nu_b!$ Permutationen, die jeweils nur die Elektronen eines Atoms unter sich vertauschen.

** (A) bedeutet: Gesamtheit der Austausche A.

Sodann bilden wir die Summe

$$\psi_K^0(x) = \frac{1}{\sqrt{\binom{N}{\nu_a}}} \sum_Q Q\,\varphi_K(x), \tag{4}$$

erstreckt über je einen Repräsentanten P aller Austausche *mit dem zu P gehörigen Vorzeichen*. Dann ist $\psi_K^0(x)$ offenbar in allen Elektronen antisymmetrisch. Ferner bilden diese Funktionen ein vollständiges System, das zwar nicht exakt, aber angenähert orthogonal ist (nämlich im Limes großen Kernabstandes, verschwindender Kopplung der Atome). Denn man hat offenbar für das skalare Produkt*

$$\begin{aligned}(\psi_K^0, \psi_L^0) &= \frac{1}{\binom{N}{\nu_a}} \sum_Q \sum_{Q'} (Q\,\varphi_K, Q'\,\varphi_L) \\ &= \frac{1}{\binom{N}{\nu_a}} \sum_Q \sum_{Q'} (\varphi_K, Q^{-1}Q'\,\varphi_L) \\ &= \sum_Q (\varphi_K, Q\,\varphi_L) \\ (\psi_K^0, \psi_L^0) &= (\varphi_K, \varphi_L) + \sum_Q{}' (\varphi_K, Q\,\varphi_L),\end{aligned} \tag{5}$$

wo der Strich am $\sum$ bedeutet, daß der „identische Austausch" wegzulassen ist. Nun ist

$$(\varphi_K, \varphi_L) = (u_k, u_{k'})\,(v_l, v_{l'}) = \delta_{k\,k'}\,\delta_{l\,l'} = \delta_{K\,L}; \tag{6}$$

die übrigen Glieder $(\varphi_K, Q\,\varphi_L)$ sind zwar nicht Null, werden aber mit wachsendem Kernabstand R klein, weil die Eigenfunktion jedes Atoms mit wachsender Entfernung der Elektronen vom Kern exponentiell zu Null geht. Zerlegt man Q gemäß (3), so sieht man, daß man

$$(\psi_K^0, \psi_L^0) = \delta_{K\,L} + \Delta^{(1)}_{K\,L} + \Delta^{(2)}_{K\,L} + \cdots \tag{7}$$

---

* Das skalare Produkt zweier Funktionen f, g, die sowohl von stetig veränderlichen Variabeln $q_1, q_2, \ldots$, als auch von diskreten Indizes $n_1, n_2, \ldots$ abhängen können, ist so definiert:

$$(f, g) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \int d\,q_1 \int d\,q_2\, f(q_1, q_2, \cdots n_1, n_2 \cdots)\, g^*(q_1, q_2 \cdots, n_1, n_2, \cdots),$$

wo g^* den konjugiert komplexen Wert von g bedeutet. Siehe M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. (Springer 1930.)

schreiben kann, wo

$$\left.\begin{aligned} \Delta^{(1)}_{KL} &= \sum_T (\varphi_K, T\varphi_L), \\ \Delta^{(2)}_{KL} &= \sum_{T^2} (\varphi_K, T^2\varphi_L), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

im Limes $R \to \infty$ Größen abnehmender Ordnung sind.

Sei H der Energieoperator, der in *allen* Elektronen symmetrisch ist; es gilt also

$$HQ\varphi_K = QH\varphi_K. \tag{9}$$

Bei Festhaltung der ursprünglichen Numerierung der Elektronen kann man H zerlegen in

$$H = H^{0(a)} + H^{0(b)} + \Phi, \tag{10}$$

wo $H^{0(a)}$, $H^{0(b)}$ die Energieoperatoren der beiden Atome und Φ die potentielle Energie der Wechselwirkung bedeuten:

$$\Phi = -\sum_\beta \frac{e^2 Z_a}{r_{a\beta}} - \sum_\alpha \frac{e^2 Z_b}{r_{b\alpha}} + \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}. \tag{11}$$

Man hat

$$H^{0(a)} u_k = W^{0(a)}_k u_k, \qquad H^{0(b)} v_l = W^{0(b)}_l v_l, \tag{12}$$

wo $W^{0(a)}_k$, $W^{0(b)}_l$ die Energiewerte der Atomzustände sind; wir setzen

$$W^0_K = W^0_{kl} = W^{0(a)}_k + W^{0(b)}_l. \tag{13}$$

Nunmehr wird

$$H\varphi_K = H u_k v_l = (W^0_K + \Phi)\varphi_K. \tag{14}$$

Daher wird das Matrixelement der Energie bezüglich des Funktionensystems ψ^0_K:

$$\begin{aligned} (H\psi^0_K, \psi^0_L) &= \frac{1}{\binom{N}{\nu_a}} \sum_Q \sum_{Q'} (QH\varphi_K, Q'\varphi_L) \\ &= \sum_Q (H\varphi_K, Q\varphi_L) \\ &= W^0_K \sum_Q (\varphi_K, Q\varphi_L) + \sum_Q (\Phi\varphi_K, Q\varphi_L); \end{aligned}$$

setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} (\Phi\varphi_K, \varphi_L) &= \Phi^0_{KL}, \\ \sum_T (\Phi\varphi_K, T\varphi_L) &= \Phi^{(1)}_{KL}, \\ \sum_{T^2} (\Phi\varphi_K, T^2\varphi_L) &= \Phi^{(2)}_{KL}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

so wird unter Benutzung von (7)

$$(H\,\psi_K^0,\,\psi_L^0) = W_K^0\,\delta_{KL} + \Phi_{KL}^0 + (W_K^0\,\Delta_{KL}^{(1)} + \Phi_{KL}^{(1)}) + \cdots \tag{16}$$

Dabei verschwinden mit wachsendem R alle Glieder rechter Hand außer dem ersten, und zwar Φ_{KL}^0 wie die potentielle Energie zweier Ladungsverteilungen abnehmender Dichte, die Austauschglieder 1., 2., ... Ordnung wesentlich schneller, entsprechend ihrem Index. Durch die beim Wasserstoffatom ausgeführten Rechnungen weiß man, daß bei mittleren Kernabständen $\Phi_{KL}^{(1)}$ von derselben Größenordnung ist wie Φ_{KL}^0. Wir wollen daher

$$\left.\begin{aligned} H_{KL}^{(1)} &= \Phi_{KL}^0 + W_K^0\,\Delta_{KL}^{(1)} + \Phi_{KL}^{(1)}, \\ H_{KL}^{(2)} &= \qquad\quad W_K^0\,\Delta_{KL}^{(2)} + \Phi_{KL}^{(2)} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

setzen und im folgenden wesentlich nur $H^{(1)}$ berücksichtigen. Wir haben also

$$(H\,\psi_K^0,\,\psi_L^0) = W_K^0\,\delta_{KL} + H_{KL}^{(1)} + \cdots \tag{18}$$

§ 2. Störungsrechnung. Die Schrödingersche Differentialgleichung

$$(H - W)\,\psi = 0 \tag{19}$$

integrieren wir durch den Ansatz:

$$\psi(x) = \sum_K c_K\,\psi_K^0(x). \tag{20}$$

Dann erhält man für die c_K das lineare Gleichungssystem

$$\sum_K c_K\,(H\,\psi_K^0,\,\psi_L^0) - W\sum_K c_K\,(\psi_K^0,\,\psi_L^0) = 0. \tag{21}$$

Nach (7) und (18) wird das

$$\begin{aligned} &(W_L^0 - W)\,c_L + \sum_K (H_{KL}^{(1)} - W\,\Delta_{KL}^{(1)})\,c_K \\ &\qquad + \sum_K (H_{KL}^{(2)} - W\,\Delta_{KL}^{(2)})\,c_K + \cdots = 0, \end{aligned} \tag{22}$$

wo jede besonders angeschriebene Summe von kleinerer Größenordnung ist als die vorangehende. Wir haben also ein Störungsproblem von bekanntem Typus, wie es immer bei Entwicklung nach nicht exakt orthogonalen Funktionen auftritt; charakteristisch für letzteren Umstand ist das Auftreten der Energie W in den Störungsgliedern.

Wir zerlegen die Lösung in Glieder verschiedener Größenordnung:

$$\left.\begin{aligned} W &= W^0 + W^{(1)} + W^{(2)} + \cdots, \\ c_K &= c_K^0 + c_K^{(1)} + c_K^{(2)} + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

die den Näherungsgleichungen genügen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad (W_L^0 - W^0)\, c_L^0 = 0, \\ &\text{b)}\quad (W_L^0 - W^0)\, c_L^{(1)} = W^{(1)}\, c_L^0 - \sum_K (H_{KL}^{(1)} - W^0\, \Delta_{KL}^{(1)})\, c_K^0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Im allgemeinen wird Entartung vorliegen, d. h. zu einem Wert W_L^0 werden mehrere, etwa g Eigenfunktionen $\varphi_L^0 = u_k v_l$ der getrennten Atome gehören; wir unterscheiden diese durch den oberen Index λ (oder $\varkappa, \ldots$) während L ($K, \ldots$) von jetzt an die *verschiedenen* Energiewerte der ungekoppelten Atome unterscheiden sollen, schreiben also $c_L^{0\,\lambda}, \ldots$ und $H_{KL}^{(1)\,\varkappa\lambda}, \ldots$ Dann ist die zu W_M^0 gehörige allgemeine Lösung von (24, a)

$$W^0 = W_M^0,\ c_K^{0\,\varkappa} = 0 \text{ für } K \neq M,\ c_M^{0\,\mu} \text{ beliebig für } \mu = 1, 2, \cdots g. \quad (25)$$

Die Gleichungen (24 b) lauten dann:

$$(W_L^0 - W_M^0)\, c_L^{(1)\,\lambda} = W^{(1)}\, \delta_{LM}\, c_L^{0\,\lambda} - \sum_\mu (H_{ML}^{(1)\,\mu\lambda} - W_M^0\, \Delta_{ML}^{(1)\,\mu\lambda})\, c_M^{0\,\mu}. \quad (26)$$

Für $L = M$ folgt hieraus:

$$W^{(1)}\, c_M^{0\,\lambda} = \sum_\mu (H_{MM}^{(1)\,\mu\lambda} - W_M^0\, \Delta_{MM}^{(1)\,\mu\lambda})\, c_M^{0\,\mu}. \quad (27)$$

Dies führt auf die Säkulargleichung g-ten Grades

$$\left| H_{MM}^{(1)\,\mu\lambda} - W_M^0\, \Delta_{MM}^{(1)\,\mu\lambda} - W^{(1)}\, \delta_{\mu\lambda} \right| = 0 \quad (28)$$

oder nach (17)

$$\left| \Phi_{MM}^{0\,\mu\lambda} + \Phi_{MM}^{(1)\,\mu\lambda} - W^{(1)}\, \delta_{\mu\lambda} \right| = 0. \quad (29)$$

Ist sie gelöst, so kann man aus (26) die $c_L^{(1)}$ für $L \neq M$ bestimmen. Die nächste Näherungsgleichung (24) liefert dann zugleich die $c_M^{(1)}$ und $W^{(2)}$, und so fort in bekannter Weise.

Es kann vorkommen, daß die $\Phi_{MM}^0 + \Phi_{MM}^{(1)}$ bezüglich μ, λ Stufenmatrizen sind, so daß die Determinante (29) in ein Produkt zerfällt. Dies tritt wegen der Eigenschaften des Drehimpulses und Spins tatsächlich ein, wie wir im folgenden Paragraphen zeigen werden.

§ 3. Drehmomente und Spin. Wir wollen jetzt die *Entartung infolge der freien Drehbarkeit der Atome* näher betrachten. *Dabei soll die Wechselwirkung des Elektronenspins mit der Bahnbewegung der Elektronen vernachlässigt werden.* Dann hat man bei beliebiger Lage der z-Achse für die getrennten Atome die Integrale der Bewegungsgleichungen

$$M^{(a)\,2},\ M_z^{(a)},\ S^{(a)\,2},\ S_z^{(a)};\quad M^{(b)\,2},\ M_z^{(b)},\ S^{(b)\,2},\ S_z^{(b)} \quad (30)$$

mit den Quantenzahlen

$$l_a,\ m_a,\ s_a,\ \sigma_a;\quad l_b,\ m_b,\ s_b,\ \sigma_b \quad (31)$$

(M = Drehimpuls, S = Spin des ganzen Atoms), und es gilt

$$\left.\begin{aligned} -l_a \leqq m_a \leqq l_a, \qquad -l_b \leqq m_b \leqq l_b, \\ -s_a \leqq \sigma_a \leqq s_a, \qquad -s_b \leqq \sigma_b \leqq s_b. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Die Energien der ungekoppelten Atome sind von m_a, σ_a bzw. m_b, σ_b unabhängig. Bezeichnet man mit n_a, n_b die Gesamtheit der übrigen Quantenzahlen, so ist also

$$\left.\begin{aligned} W^0 &= W^0\,(n_a, l_a, s_a;\ n_b, l_b, s_b), \\ \varphi &= \varphi\,(n_a, l_a, s_a, m_a, \sigma_a;\ n_b, l_b, s_b, m_b, \sigma_b). \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Wir nehmen an, daß zu *verschiedenen* Kombinationen der angeschriebenen Argumente von W^0 auch *verschiedene* Werte W^0 gehören; damit schließen wir den Fall *gleicher* Atome aus (Resonanzentartung)*.

Wir legen nun die z-Achse in die Kernverbindungslinie. Dann bleiben bei der Kopplung der Atome die Summen

$$M_z = M_z^{(a)} + M_z^{(b)}, \quad S_z = S_z^{(a)} + S_z^{(b)} \tag{34}$$

Integrale, d. h. mit der Gesamtenergie H vertauschbar; sie sind überdies miteinander vertauschbar. Ferner besteht aus Symmetriegründen eine Entartung derart, daß zu $\pm m$, $\pm \sigma$ derselbe Energiewert gehört. Bildet man bezüglich eines Funktionensystems (wie das im vorigen Paragraphen eingeführte), in welchem M_z und S_z Diagonalform haben, die Matrixelemente der Energie H, so verschwinden diese sämtlich außer solchen, die zu gleichen Werten von

$$m = m_a + m_b, \qquad \sigma = \sigma_a + \sigma_b \tag{35}$$

gehören**. Daher braucht man nur die Funktionen φ in Betracht zu ziehen, die zu denselben Wertepaaren m, σ gehören.

In der Gleichung (29) bedeutet nun M die Indexkombination $n_a\, l_a\, s_a$, $n_b\, l_b\, s_b$; diese werden wir im folgenden nicht mehr anschreiben. Die Matrizen Φ^0 und $\Phi^{(1)}$ der Gleichung (29) zerfallen nun aber nach dem eben Gesagten in Stufen, deren jede durch ein Indexpaar (m, σ) gekennzeichnet ist. Zu jedem solchen Paar (m, σ) gehört also eine Säkulargleichung.

Der Index μ (oder λ) bedeutet ein Wertepaar (m_a, σ_a); m_b, σ_b sind dann durch (35) bestimmt. Der Grad g einer aus (29) durch Aufspaltung

---

* Sonst würde noch eine, im übrigen leicht zu berücksichtigende zweifache Entartung hinzukommen.

** Ist $H_{n\,m}$ irgendeine Matrixdarstellung der Energie, F eine mit H vertauschbare Größe, $[F, H] = 0$, so ist in dem Koordinatensystem, wo F die Diagonalform $f_n\, \delta_{n\,m}$ hat,

$$(f_n - f_m)\, H_{n\,m} = 0,$$

also $H_{n\,m} = 0$ für alle n, m, für die $f_n \neq f_m$ ist.

entstehenden Säkulargleichung ist gleich der Anzahl Lösungen der Gleichungen (35) für m_a, σ_a bei gegebenen m, σ. Es gibt bei festem $M = (n_a\, l_a\, s_a,\ n_b\, l_b\, s_b)$ so viele Säkulargleichungen, als es Lösungen von

$$|m| \leqq l_a + l_b, \qquad |\sigma| \leqq s_a + s_b \tag{36}$$

gibt. Aber man braucht keineswegs diese alle zu lösen. Denn wegen der Voraussetzung, daß die Spinkopplungen vernachlässigt werden, H also nur auf die Ortskoordinaten wirkt, ist der *Gesamtspin ein Integral* und die Energie hängt von $|\sigma|$ gar nicht ab. Bei festem $|m|$ sind die Wurzeln der Säkulargleichung mit irgendeinem $|\sigma|$ auch Wurzeln der Säkulargleichung mit kleinerem $|\sigma|$. Man sieht dann leicht, daß der Höchstgrad der zu lösenden Gleichungen sich auf

$$l_a + l_b - |l_a - l_b| + 1 = 2\, l_m + 1 \tag{37}$$

reduziert, wo l_m die kleinere der Zahlen l_a, l_b ist. Ist also *eines der Atome ungestört im S-Zustande* ($l_a = 0$, also $l_m = 0$), so hat man *nur Gleichungen vom ersten Grade* zu lösen. *Von jetzt an wollen wir uns auf diesen Fall beschränken*; dann genügt die Berechnung der Diagonalelemente der Matrizen Φ^0 und $\Phi^{(1)}$ in (29).

Wir führen statt σ_a die Anzahl r_a der „nach rechts gerichteten" Spins der einzelnen Elektronen im Atom a ein, mittels der Relation

$$\sigma_a = \tfrac{1}{2}[r_a - (\nu_a - r_a)] = r_a - \tfrac{1}{2}\,\nu_a. \tag{38}$$

Dann können wir die Eigenfunktion des einzelnen Atoms so schreiben:

$$u_{m_a, r_a} = \frac{1}{\sqrt{\nu_a!}} \sum U_{m_a}(\xi_1, \cdots \xi_{\nu_a}) \cdot \alpha(1, 2, \cdots r_a) \cdot \beta(r_a + 1, \cdots \nu_a); \tag{39}$$

dabei bedeuten $\xi_1, \ldots \xi_{\nu_a}$ die Ortskoordinaten der Elektronen, U die „spinfreie" Eigenfunktion und α, β die Spineigenfunktionen. Letztere sind so zu verstehen: sie sind Funktionen der Spinkomponenten der einzelnen Elektronen, die nur die Werte 1 und 0 annehmen, und zwar ist $\alpha = 1$, wenn alle r_a Argumente rechts gerichtete Spins darstellen, sonst $= 0$, während es bei β umgekehrt ist. Die Summe ist zu erstrecken über die Permutationen der Elektronen des Atoms a, jede mit solchem Vorzeichen genommen, daß die Funktion u_{m_a, r_a} antisymmetrisch ist. Ebenso wird

$$v_{m_b, r_b} = \frac{1}{\sqrt{\nu_b!}} \sum V_{m_b}(\xi_{\nu_a + 1}, \cdots \xi_N) \cdot \alpha(\nu_a + 1, \cdots \nu_a + r_b) \cdot \beta(\nu_a + r_b + 1, \cdots N). \tag{40}$$

Daher wird die Produktfunktion (1):

$$\varphi^\lambda = \varphi_{m_a r_a,\, m_b r_b} = \frac{1}{\sqrt{\nu_a!\, \nu_b!}} \sum\sum U_{m_a}(\xi_1 \cdots \xi_{\nu_a})\, V_{m_b}(\xi_{\nu_a + 1}, \cdots \xi_N) \cdot \alpha(1, \cdots r_a, \nu_a + 1, \cdots \nu_a + r_b) \cdot \beta(r_a + 1, \cdots \nu_a, \nu_a + r_b + 1, \cdots N). \tag{41}$$

Wir haben nun die skalaren Produkte $(\Phi\varphi^\lambda, T\varphi^\lambda)$ zu bilden; dabei ist über die Spinvariabeln zu summieren, über die Ortskoordinaten zu integrieren. Da nun die α-Funktionen immer verschwinden, wenn ein Argument gleich $-{}^1/_2$ ist, die β-Funktionen, wenn ein Argument $+{}^1/_2$ ist und Φ nicht auf die Spinvariabeln wirkt, sind jene skalaren Produkte nur dann von Null verschieden, wenn T eine Austauschtransposition von Elektronen mit *gleichgerichtetem Spin* ist, die wir $T_{||}$ nennen wollen, und in diesem Falle ist wegen der Normierung der Spinfunktionen

$$(\Phi\varphi^\lambda, T_{||}\varphi^\lambda) = (\Phi U_{m_a} V_{m_b}, T_{||} U_{m_a} V_{m_b}), \tag{42}$$

wo rechter Hand *nur noch über die Ortsvariabeln* zu integrieren ist. Daher wird nach (15)

$$\Phi^{0\,\lambda\lambda} = (\Phi U_{m_a} V_{m_b}, U_{m_a} V_{m_b}), \tag{43}$$

$$\Phi^{(1)\,\lambda\lambda} = \sum_{T_{||}} (\Phi U_{m_a} V_{m_b}, T_{||} U_{m_a} V_{m_b}). \tag{44}$$

Wir betrachten zunächst den *Spezialfall*, wo U und V beide antisymmetrisch (in den Ortskoordinaten) sind, d. h. $s_a = \frac{1}{2}\nu_a$, $s_b = \frac{1}{2}\nu_b$; dann sind in der Summe über $T_{||}$ alle Glieder (skalaren Produkte) einander gleich. Ihre Anzahl liest man aus (41) ab: sie ist gleich der Anzahl sämtlicher Transpositionen $T_{||}$, d. h. solcher Transpositionen eines der Indizes $1, \ldots \nu_a$ mit einem der $\nu_a+1, \ldots \nu_a+\nu_b$, die nur die Variabeln der symmetrischen Spinfunktionen $\alpha(1, \ldots r_a,\ \nu_a+1, \ldots \nu_a+r_b)$ oder $\beta(r_a+1, \ldots \nu_a,\ \nu_a+r_b+1, \ldots N)$ unter sich vertauschen, mithin gleich

$$r_a r_b + (\nu_a - r_a)(\nu_b - r_b).$$

Im *allgemeinen Falle* kann man U und V durch den Hundschen Symmetriecharakter kennzeichnen. Es habe U die Hundsche „symmetrische" Normalform mit dem Charakter

$$S(\underbrace{2+2+\cdots+2}_{d_a} + \underbrace{1+1+\cdots+1}_{\bar\nu_a = \nu_a - 2d_a}), \tag{45}$$

d. h. die Eigenfunktion U sei symmetrisch in d_a Paaren von Elektronen mit entgegengesetztem Spin und antisymmetrisch in den übrigen $\bar\nu_a = \nu_a - 2d_a$ Elektronen, die wir „Einzelelektronen" nennen wollen; von diesen mögen

$$\left.\begin{aligned} r_a - d_a &= \bar r_a && \text{nach rechts gerichteten Spin haben,}\\ \nu_a - r_a + d_a &= \bar\nu_a - \bar r_a && \text{„ links „ „ „}\end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Die Achsenkomponente des Spins ist $\sigma_a = \bar r_a - \frac{1}{2}\bar\nu_a$ und erreicht ihren Höchstwert, wenn alle Einzelelektronen parallelen Spin haben ($\bar r_a = \bar\nu_a$); also ist der Gesamtspin des Atoms a und seine Achsenkomponente

$$s_a = \tfrac{1}{2}\bar\nu_a, \quad \sigma_a = \bar r_a - s_a. \tag{47}$$

Die entsprechende Bedeutung mögen die Zeichen $d_b, \bar\nu_b, \bar r_b$ für V haben.

Wie die Atomterme zu miteinander entarteten Molekeltermen zusammentreten, sieht man am besten, wenn man sich die geltenden Ungleichungen durch ein „Vektordiagramm" veranschaulicht (Fig. 1).

Der Gesamtspin der Molekel s nimmt alle Werte von $|s_a - s_b|$ bis $s_a + s_b$ an. Wir setzen

$$\bar{r} = \bar{r}_a + \bar{r}_b = s_a + s_b + \sigma; \tag{48}$$

dabei nimmt $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$ alle Werte von $-(s_a + s_b)$ bis $s_a + s_b$ an, also läuft $\bar{r}$ von 0 bis $2(s_a + s_b)$. Da bei festen Atomzuständen (festen

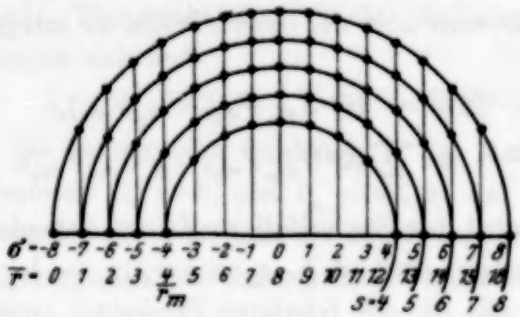


Fig. 1.

$s_a = 6,\quad s_a + s_b = 8,$
$s_b = 2,\quad s_a - s_b = 4,\quad \bar{r}_m = 4.$

s_a, s_b) $\bar{r}$ nach (48) eindeutig durch σ bestimmt ist, kann man jede Säkulargleichung statt durch σ auch durch $\bar{r}$ kennzeichnen; in der Figur gehört zu jeder vertikalen Geraden eine Säkulargleichung. Aber die Eigenwerte der Energie hängen nur von s (und m) ab, sind also auf den Kreisen der Figur konstant; sie seien mit $W(s)$ bezeichnet*. Mithin gehören**

$$\left.\begin{aligned}
&\text{zu } \bar{r} = 0 \quad \text{ein Term} \quad W(s_a + s_b),\\
&\text{„ } \bar{r} = 1 \quad \text{zwei Terme } W(s_a + s_b),\ W(s_a + s_b - 1),\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\text{zu } \bar{r} = r_m \\
&\quad = s_a + s_b - |s_a - s_b| \qquad r_m + 1 \text{ Terme } W(s_a+s_b), \cdots W(|s_a - s_b|),
\end{aligned}\right\} \tag{49}$$

und für alle $r > r_m$ bekommt man *keine neuen* Terme. Es genügt also, die zu $\bar{r} = 0$ bis $\bar{r} = \bar{r}_m$ gehörigen Säkulargleichungen zu betrachten, für jede die Summe der Wurzeln $g(\bar{r})$ zu berechnen und daraus durch Differenzbildung die einzelnen Terme***

$$W(s) = g(\bar{r}) - g(\bar{r} - 1), \quad \text{mit } s = s_a + s_b - \bar{r}. \tag{50}$$

* Dabei lassen wir die ungestörten Energiewerte weg; $W(s)$ bedeutet also die Bindungsenergie in erster Näherung $W^{(1)}(s)$.

** Hier wird die oben gemachte Voraussetzung $l_a = 0$ benutzt.

*** Vgl. die analogen Betrachtungen bei F. Bloch, l. c.

Die Transpositionen $T_{||}$ zerfallen in drei Klassen:

X: Transpositionen zwischen zwei einzelnen Elektronen,

Y: Transpositionen zwischen einem Einzelelektron und einem Paarelektron,

Z: Transpositionen zwischen einem Elektron, das zu einem Paar gehört, mit einem Elektron, das zu einem anderen Paar gehört.

Da die Funktionen U und V in der Hundschen Normalform von den Einzelelektronen in antisymmetrischer Weise, von den Paaren aber irgendwie abhängen, so kann man die den Transpositionen X entsprechenden Glieder in (44) zusammenziehen: sie sind alle einander gleich und ihre Anzahl ist

$$\bar{r}_a \bar{r}_b + (\bar{\nu}_a - \bar{r}_a)(\bar{\nu}_b - \bar{r}_b) = \bar{r}_a(\bar{r} - \bar{r}_a) + (\bar{\nu}_a - \bar{r}_a)(\bar{\nu}_b - \bar{r} + \bar{r}_a). \quad (51)$$

Da $\bar{r} \leqq \bar{r}_m$ angenommen werden kann, läuft $\bar{r}_a$ von 0 bis $\bar{r}$. Bei den zu Y und Z gehörigen Gliedern in (44) ist zu beachten, daß die beiden Elektronen jedes Paares entgegengesetzten Spin haben. Jedes alleinstehende Elektron findet also genau *ein* „paralleles" Elektron in jedem Paar; bei der Verbindung zweier Paare aber kommen genau *zweimal* parallele Elektronen vor.

Führen wir nun im Anschluß an Heitler* die Bezeichnungen

$$\left.\begin{aligned}
(\Phi U_{m_a} V_{m_b},\ \ U_{m_a} V_{m_b}) &= \ \ J_E^{(m_a, m_b)},\\
(\Phi U_{m_a} V_{m_b},\ X U_{m_a} V_{m_b}) &= -J_X^{(m_a, m_b)},\\
(\Phi U_{m_a} V_{m_b},\ Y U_{m_a} V_{m_b}) &= -J_Y^{(m_a, m_b)},\\
(\Phi U_{m_a} V_{m_b},\ Z U_{m_a} V_{m_b}) &= -J_Z^{(m_a, m_b)}
\end{aligned}\right\} \quad (52)$$

ein, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi^{0\,\lambda\lambda} &= \ \ J_E^{(0,\,m)},\\
\Phi^{(1)\,\lambda\lambda} &= -J_X^{(0,\,m)}\{\bar{r}_a(\bar{r} - \bar{r}_a) + (\bar{\nu}_a - \bar{r}_a)(\bar{\nu}_b - \bar{r} + \bar{r}_a)\}\\
&\quad - \sum_Y J_Y^{(0,\,m)} - 2\sum_Z J_Z^{(0,\,m)}.
\end{aligned}\right\} \quad (53)$$

Wir können nun die Summe der Wurzeln der zu (m, σ) oder $(m, \bar{r})$ gehörigen Säkulargleichung berechnen als

$$\sum_\lambda (\Phi^{0\,\lambda\lambda} + \Phi^{(1)\,\lambda\lambda});$$

dabei ist für λ der Wert von $\bar{r}_a$ zu nehmen, der von 0 bis $\bar{r}$ läuft. So bekommen wir

$$\begin{aligned}
g(\bar{r}) &= J_E^{(0,\,m)}(\bar{r} + 1)\\
&\quad - J_X^{(0,\,m)} \sum_{\bar{r}_a = 0}^{\bar{r}} \{\bar{r}_a(\bar{r} - \bar{r}_a) + (\bar{\nu}_a - \bar{r}_a)(\bar{\nu}_b - \bar{r} + \bar{r}_a)\}\\
&\quad - (\bar{r} + 1)\sum_Y J_Y^{(0,\,m)} - 2(\bar{r} + 1)\sum_Z J_Z^{(0,\,m)}. \quad (54)
\end{aligned}$$

* Siehe etwa W. Heitler, Phys. ZS. **31**, 185, 1930. Die Minuszeichen bei J_X, J_Y, J_Z rühren daher, daß nach unserer Definition des Austausches (§ 1) einer einzelnen Transposition das Zeichen Minus zugeordnet wird.

Nach (50) folgt nun

$$W(s) = g(\bar{r}) - g(\bar{r}-1) = J_E^{(0,m)} + kJ_X^{(0,m)} - \sum_Y J_Y^{(0,m)} - 2\sum_Z J_Z^{(0,m)}, \quad (55)$$

mit

$$k = -\bar{r}^2 + \bar{r}(1 + \bar{\nu}_a + \bar{\nu}_b) - \bar{\nu}_a\bar{\nu}_b, \quad (56)$$

oder nach (50)

$$\left.\begin{aligned} k &= s_a + s_b + (s_a - s_b)^2 - s^2 - s \\ &= \frac{\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_b}{2} + \left(\frac{\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_b}{2}\right)^2 - s^2 - s, \\ |s_a - s_b| &\leqq s \leqq s_a + s_b. \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

Das ist der Form nach die Formel von Heitler*. Die Schlüsse, die dieser daran knüpft, beziehen sich auf den Fall, daß die von uns vorgenommene Einteilung** der Atomelektronen in Paare und Einzelelektronen nach der Symmetrie der vollständigen Atomeigenfunktion zusammenfällt mit der Einteilung bei Vernachlässigung der Kopplung der Elektronen im Atom nach abgeschlossenen Schalen (Paaren mit entgegengesetztem Spin, sonst gleichen Quantenzahlen) und Einzelelektronen (mit verschiedenen Quantenzahlen). Die Eigenfunktionen sollen also in den nicht zu abgeschlossenen Schalen gehörenden Elektronen antisymmetrisch sein. Dies ist für die Normalzustände der Atome im allgemeinen der Fall. Dann sind die Integrale J_Y, J_Z klein gegen J_E, J_X. Für den kleinstmöglichen s-Wert

$$s_m = |s_a - s_b| = \left|\frac{\nu_a - \nu_b}{2}\right|$$

wird dann

$$k = \frac{\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_b}{2} - \left|\frac{\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_b}{2}\right|,$$

d. h. gleich der kleineren $\bar{\nu}_m$ der beiden Zahlen $\bar{\nu}_a$, $\bar{\nu}_b$, und angenähert

$$W(s_m) = J_E^{(0,m)} + \bar{\nu}_m J_X^{(0,m)}. \quad (58)$$

Auf Grund der Hypothese, daß J_X wie beim Wasserstoffatom negativ ist und folglich W nach (57) den tiefsten Wert für $s = s_m$ hat, deutet man diese Formel als Darstellung einer $\bar{\nu}_m$-fachen Valenzbetätigung.

---

* l. c.

** Diese Einteilung ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich.

Weitere Absorptionsspektra chemisch einfacher Halogenidkristalle.

Von **Hans Fesefeldt** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1930.)

§ 1. Aufgabe. Hilsch und Pohl haben vor zwei Jahren die ersten ultravioletten Dispersionsfrequenzen einfacher Kristalle der direkten Bestimmung durch Absorptionsmessungen zugänglich gemacht*. Sie haben gut getrennte Energiestufen zunächst in chemisch einfachen Kristallen gesucht und sie auch bei der Mehrzahl der Alkalihalogenide gefunden.

Im allgemeinen scheinen jedoch auch die Kristalle chemisch einfacher Substanzen breite und nicht auflösbare Absorptionsbanden zu besitzen. Das gilt z. B. von Silberchlorid und Silberbromid trotz ihres mit den Alkalihalogeniden übereinstimmenden Gittertyps**. Die Art der chemischen Bindung ist offenbar von entscheidendem Einfluß. Bei dieser Sachlage muß man zunächst das Beobachtungsmaterial erweitern, und demgemäß werden in der vorliegenden Arbeit die Absorptionsspektra einiger weiterer Halogenidkristalle ausgemessen.

§ 2. Die Versuchsanordnung bestand in der Hauptsache wiederum aus einem lichtelektrischen Photometer in Verbindung mit einem Doppelmonochromator. Die dünnen Kristallschichten wurden durch Verdampfung im Hochvakuum auf einer kristallinen Quarzplatte niedergeschlagen. Die technischen Einzelheiten sind in einer früheren Arbeit beschrieben***. Auch das Meßverfahren war das früher benutzte: die Reflexionsverluste wurden nicht ausgeschaltet. Es wurden lediglich zwei Lichtintensitäten I und I_0 miteinander verglichen. I_0 wird von der als Unterlage benutzten Quarzplatte allein durchgelassen, I von der Unterlage mit der aufgedampften Kristallschicht. Der Logarithmus von I_0/I wird unter dem nur angenähert zutreffenden Namen „Absorptionskonstante in willkürlichen Einheiten" in die graphische Darstellung der Messungen eingetragen.

§ 3. Auswahl der Kristalle. Für die Auswahl der Kristalle war in erster Linie die chemische Einfachheit maßgebend, daneben mußte jedoch

---

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928; **59**, 812, 1930.

** H. Fesefeldt und Z. Gyulai, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., mathem.-phys. Kl., 1929, S. 226.

*** R. Hilsch und R. W. Pohl, l. c.; H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.

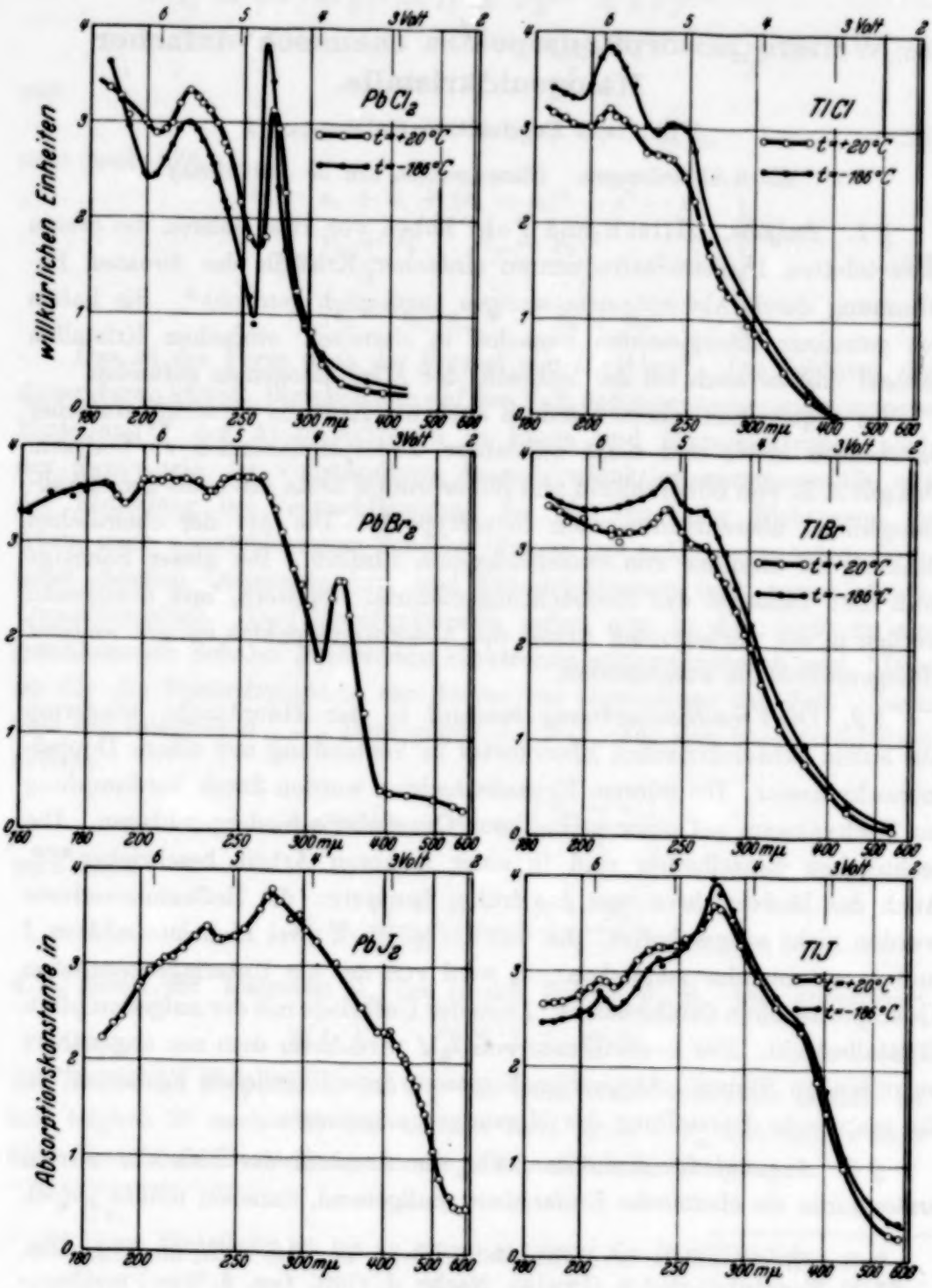

willkürlichen Einheiten
Absorptionskonstante in
PbCl2
PbBr2
PbJ2
TlCl
TlBr
TlJ
t = +20°C
t = -186°C
3 Volt
300 mμ

Fig. 1.

auf weitere Bedingungen Rücksicht genommen werden. Die Substanzen durften sich bei der Verdampfung nicht zersetzen, ihr Schmelzfluß durfte die Wanne (Wolfram oder Molybdän) nicht angreifen, auch durften die Kristalle keine gelösten Hydrate enthalten. Endlich mußte ihr Absorptionsspektrum schon vor dem Schumanngebiet charakteristische Einzelheiten aufweisen.

Durch diese Rücksichtnahme gelangte man im folgenden zu einer Auswahl der Kristalle, die bei einer oberflächlichen Ansicht recht willkürlich anmutet. Tatsächlich ist noch eine große Reihe weiterer Kristalle untersucht worden, unter ihnen Salze von Zink und Zinn, doch liegen gegenüber dem Ausgangsmaterial noch chemische Bedenken vor.

§ 4. Die Absorptionsspektra der Bleihalogenide. Bleichlorid und Bleijodid sind schon von Hilsch und Pohl an gepreßten Schichten durchgemessen worden. Ich habe sie der Sicherheit halber an verdampften Schichten nachgeprüft. Bleibromid hatten Hilsch und Pohl nicht in der nötigen geringen Schichtdicke herstellen können. Der Schmelzfluß griff die Quarzglasplatten an. Die Messungen sind in Fig. 1 links zusammengestellt. Sie zeigen für das Chlorid und das Jodid eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den älteren Messungen an gepreßten Schichten. Auch das Bromid gibt ein Spektrum mit ausgeprägten Banden. Ich habe es mit Hilfe von Herrn Dr. Hilsch bis 160 mμ durchgemessen. Leider fehlt noch das Bleifluorid. Es wird als gutes Ionengitter scharfe Energiestufen haben, doch verlangt es weit ins Schumanngebiet reichende Messungen.

§ 5. Die Absorptionsspektra der Thallohalogenide sind in Fig. 1 rechts zusammengestellt. Ein Vergleich dieser Absorptionsspektra von Hilsch und Pohl mit den älteren Messungen ist lehrreich. Es findet sich wiederum ein nicht erheblicher, aber deutlicher Unterschied zwischen den Beobachtungen an den durch Verdampfung hergestellten Kristallschichten und den durch Pressung zwischen Quarzplatten gewonnenen. Er kann sowohl durch Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit als auch durch verschieden gute Ausbildung des inneren Kristallbaus gedeutet werden. Diese Frage wird den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Die einzelnen Banden dieser Spektren sind viel weniger aufgelöst als die der entsprechenden Bleisalze. Von scharfen Energiestufen, wie für die Ionengitter der Alkalihalogenide, ist praktisch nichts mehr geblieben.

§ 6. Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsbanden der Blei- und Thallohalogenide. Bei den Alkalihalogenidkristallen läßt sich die schon bei Zimmertemperatur gute Trennung der Energiestufen durch Abkühlung

auf — 186 und — 253° C noch erheblich verbessern*. Das gleiche war zunächst für die komplizierter gebauten Absorptionsspektra der Blei- und Thallohalogenide zu erwarten. Allerdings war eine vorläufige Messung am Thallojodid von Hilsch und Pohl wenig ermutigend gewesen**. Ich habe eine große Reihe von Beobachtungen bei — 186° C ausgeführt. Einige von ihnen sind in der Fig. 1 eingetragen.

Bei Bleichlorid wird die Trennung der Banden durch Abkühlung verbessert, auch tritt, wie bei den Alkalihalogeniden, mit sinkender Temperatur eine Verschiebung der Maxima in Richtung kürzerer Wellen ein. Beide Banden zeigen daneben jedoch ein individuelles Verhalten, denn die Absorptionskonstante der zweiten Bande *sinkt* mit abnehmender Temperatur.

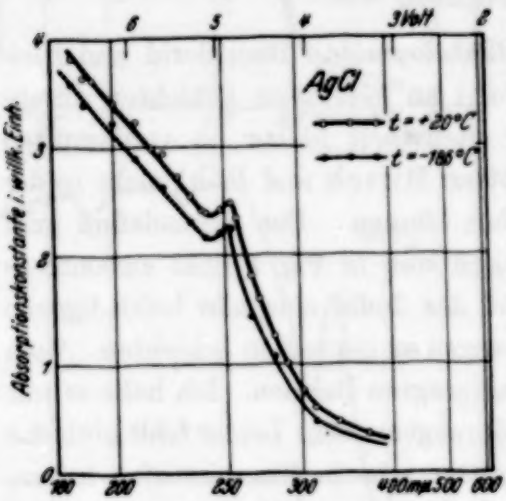


Fig. 2.

Bei den untersuchten Thallohalogeniden war der Einfluß starker Abkühlung nur ganz geringfügig. Es trat keineswegs eine Auflösung der Banden ein. Eine Stillegung der Wärmebewegung scheint nur bei einfachen Ionengittern die Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Gitterbausteinen auszuschalten. Bei komplizierter Gitterbindung tritt diese Wechselwirkung schon ohne Mitwirkung der Wärmebewegung auf. Das scheint allgemein zu gelten. So zeigt Fig. 2 das bei Zimmertemperatur schon bekannte Absorptionsspektrum des Silberchlorids*** auch bei tieferer Temperatur.

Die Beobachtungen bei — 186° C sind ebenso wie die bei Zimmertemperatur ohne alle Korrektionen dargestellt. An sich müßten Absorptionskurven in den Fig. 1 bis 6 asymptotisch in die Abszisse einmünden. Die im Gebiet langer Wellen verbleibenden Unterschiede gegenüber der Absorption Null werden nur durch Reflexionsverluste vorgetäuscht. Für die *Lage* der Banden ist das ohne Belang.

§ 7. Absorptionsspektra von Cadmiumhalogeniden und Zinkjodid. Diese Kristalle haben trotz ihrer chemischen Einfachheit einen komplizierteren

---

* H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.
** R. Hilsch und R. W. Pohl, l. c.
*** H. Fesefeldt und Z. Gyulai, l. c.

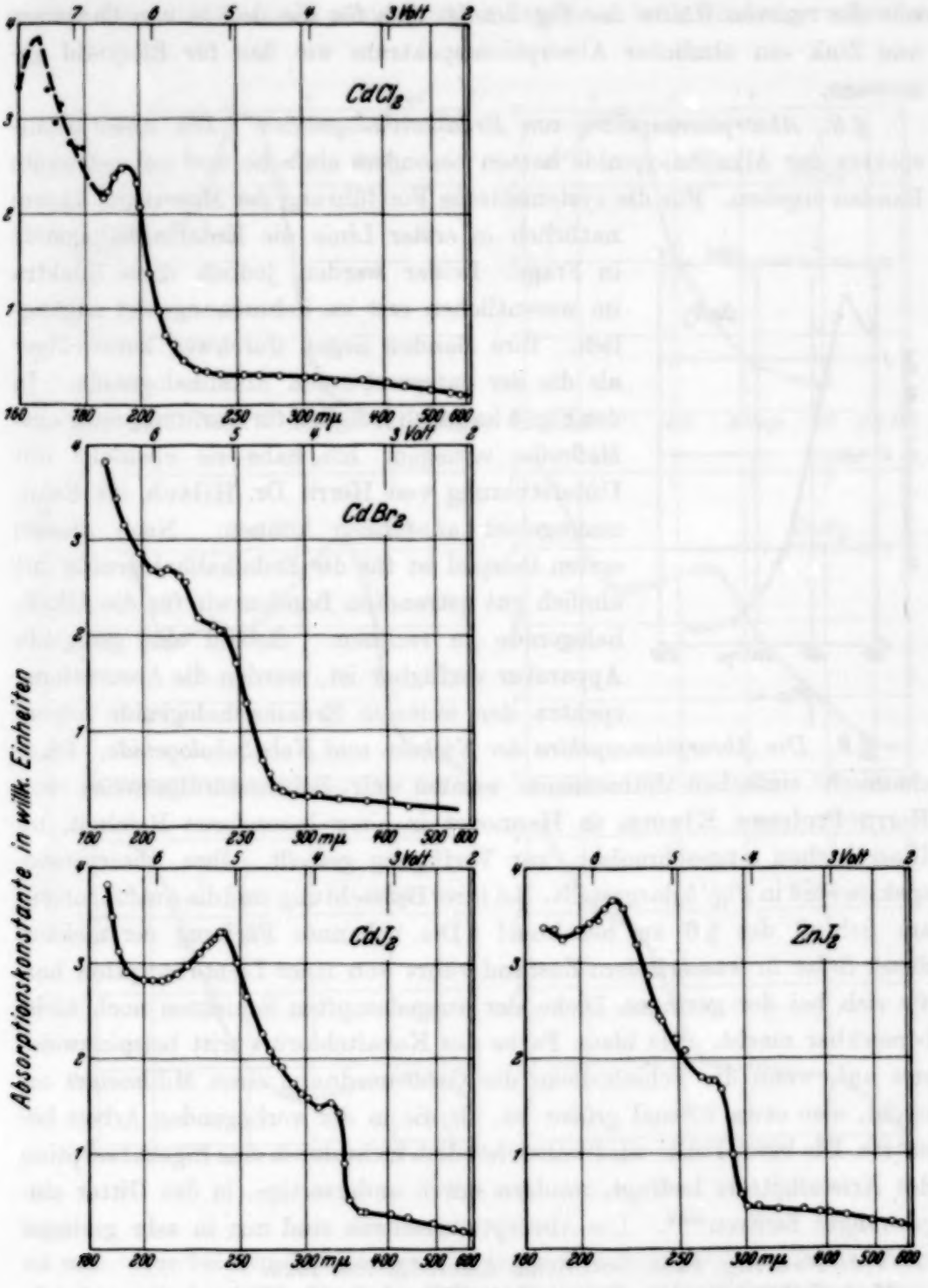

CdCl2
CdBr2
CdJ2
ZnJ2
Absorptionskonstante in willk. Einheiten
Volt
mμ

Fig. 3.

Gitterbau als die Alkalihalogenide. Er ist röntgenographisch von Pauling* und Ferrari und Bruni** ermittelt worden. Beim Vergleich der linken mit der rechten Hälfte der Fig. 2 zeigt sich für die Jodide von Cadmium und Zink ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das für Bleijodid gemessene.

§ 8. Absorptionsspektra von Erdalkalihalogeniden. Die Absorptionsspektra der Alkalihalogenide hatten besonders einfache und gut getrennte Banden ergeben. Für die systematische Fortführung der Messungen kamen natürlich in erster Linie die Erdalkalihalogenide in Frage. Leider werden jedoch diese Spektra im wesentlichen erst im Schumanngebiet zugänglich. Ihre Banden liegen durchweg kurzwelliger als die der entsprechenden Alkalihalogenide. In der Fig. 4 kann ich lediglich für Bariumbromid eine Meßreihe vorlegen. Ich habe sie ebenfalls mit Unterstützung von Herrn Dr. Hilsch ins Schumanngebiet ausdehnen können. Nach diesem ersten Beispiel ist für die Erdalkalihalogenide mit ähnlich gut getrennten Banden wie für die Alkalihalogenide zu rechnen. Sobald eine geeignete Apparatur verfügbar ist, werden die Absorptionsspektra der weiteren Erdalkalihalogenide folgen.

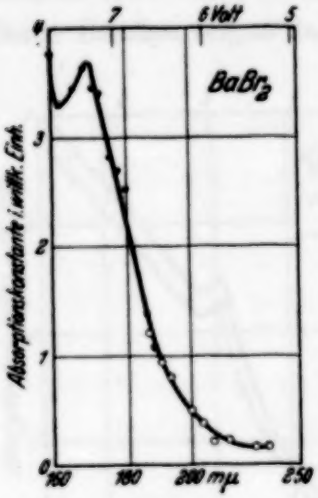


Fig. 4.

§ 9. Die Absorptionsspektra der Nickelo- und Kobaltohalogenide. Diese chemisch einfachen Substanzen wurden mir liebenswürdigerweise von Herrn Professor Klemm in Hannover in einer besonderen Reinheit, im Glasröhrchen eingeschmolzen, zur Verfügung gestellt. Ihre Absorptionsspektra sind in Fig. 5 dargestellt. Bei ihrer Betrachtung sind die Ausführungen am Schluß des § 6 zu beachten! Die bekannte Färbung der meisten dieser Salze in wasserfreiem Zustand rührt von einer Lichtabsorption her, die sich bei der geringen Dicke der ausgedampften Schichten noch nicht bemerkbar macht. Die blaue Farbe des Kobaltchlorürs tritt beispielsweise erst auf, wenn die Schichtdicke die Größenordnung eines Millimeters erreicht, also etwa 10^5mal größer ist, als die in der vorliegenden Arbeit benutzte. Die blaue Farbe wird wahrscheinlich nicht durch eine Eigenabsorption des Kristallgitters bedingt, sondern durch andersartige, in das Gitter eingestrengte Zentren***. Die Absorptionszentren sind nur in sehr geringer

* L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 709, 1929.
** A. Ferrari und A. Bruni, Lincei Rend. **4**, 10, 1926.
*** R. Lorenz und W. Eitel, Pyrosole. Leipzig, Akad. Verlags-Ges., 1926. A. Magnus und E. Heymann, Naturw. **17**, 931, 1929.

Konzentration vorhanden und vielleicht mit der „Fremdfärbung erster Art" der Alkalihalogenide in Parallele zu setzen, d. h. es scheinen in diesem Gitter immer eine Anzahl neutraler Metallatome in loser Bindung vorhanden

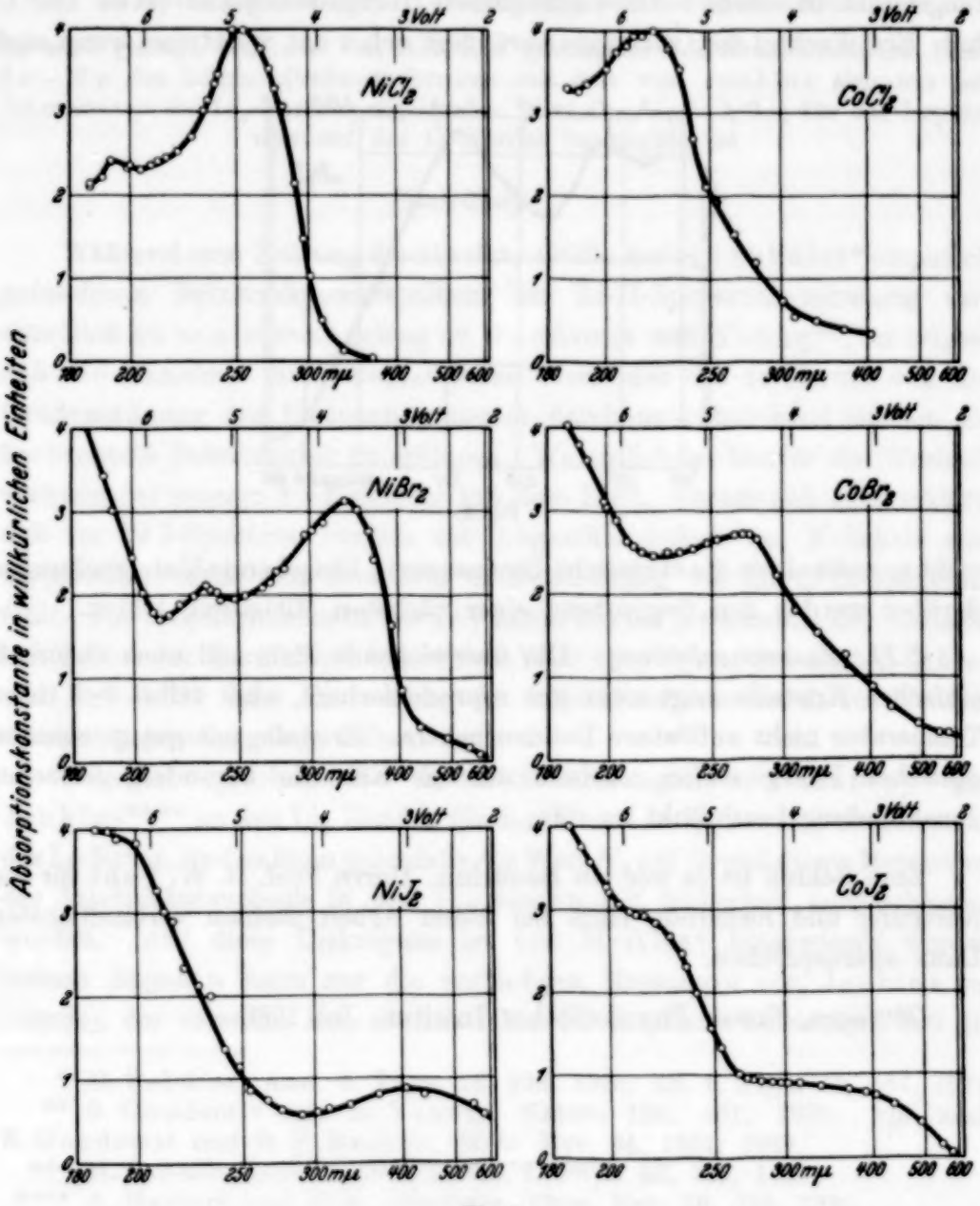


Fig. 5.

zu sein. Nur bei den Jodüren von Nickel und Kobalt wird die für das Auge sichtbare Farbe auch durch die Eigenabsorption des Kristallgitters mitbestimmt.

§ 10. Das Absorptionsspektrum von Indiummonochlorid (Fig. 6). Auch diese Substanz verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Klemm in Hannover. Ihr Gitter ist bisher unbekannt. Trotzdem ist die Ausmessung des Absorptionsspektrums wichtig, weil Indiummonochlorid einen Umwandlungspunkt in einem leicht zugänglichen Temperaturgebiet (etwa 130° C) hat. Ein Wechsel des Gittertyps verändert sicher das Spektrum, wenn auch

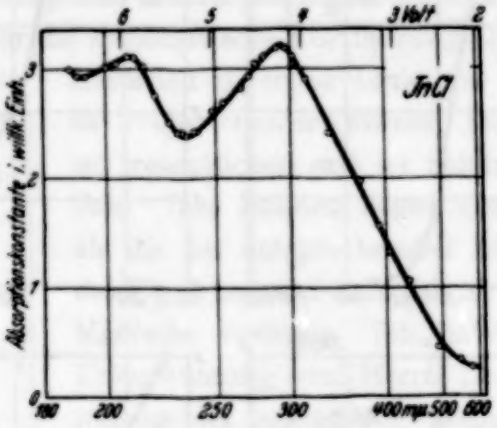


Fig. 6.

nicht so radikal wie die chemische Bindungsart. Eingehende Untersuchungen darüber werden den Gegenstand einer nächsten Mitteilung bilden.

§ 11. Zusammenfassung. Die überwiegende Mehrzahl auch chemisch einfacher Kristalle zeigt zwar gut reproduzierbare, aber selbst bei tiefer Temperatur nicht auflösbare Bandenspektra. Kristalle mit gut getrennten optischen Energiestufen scheinen auf die Kristalle besonders einfacher Ionenbindung beschränkt zu sein.

Zum Schluß ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. R. W. Pohl für die Anregung und fördernde Hilfe bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut, Juli 1930.

Über die Hyperfeinstruktur des Li II-Spektrums.

Von **P. Güttinger** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1930.)

Es wird gezeigt, daß das von Schüler gemessene Feinstrukturbild der Linie $2s - 2p$ des Lithiumfunkenspektrums mit dem von Jenkins sich aus den Intensitäten der Li_2-Banden ergebenden Wert $i = {}^3/_2\,(\times h/2\pi)$ für das Impulsmoment des Li-Kernes verträglich ist.

Einleitung.

Während eine Zeitlang die absolute Größe der von Schüler* empirisch gefundenen Feinstrukturaufspaltung im Li-II-Spektrum schwierig verständlich zu sein schien, gelang es Goudsmit und Young**, zu zeigen, daß die Annahme eines magnetischen Momentes des Li-Kernes von der Größenordnung des Protonenmomentes durchaus ausreichend ist, um die beobachtete Feinstruktur zu erklären. Wesentlich ist hierfür die Wechselwirkung des inneren 1 s-Elektrons mit dem Kern, woraus sich auch erklärt, daß im Li I-Spektrum wegen der Abgeschlossenheit der K-Schale eine Hyperfeinstruktur von derselben Größenordnung wie im Li II-Spektrum fehlt. Für das Kernmoment des Li 7 nahm hierbei Goudsmit der Einfachheit halber (in der Einheit $h/2\pi$) den Wert $i = {}^1/_2$ an, den auch Schüler und Brück*** ihrer Einordnung der Linienkomponenten in ein Niveauschema zugrunde gelegt haben.

Dagegen sprechen die Intensitätsmessungen von Harvey und Jenkins**** an den Li_2-Banden für den Wert $i = {}^3/_2$ des Impulsmomentes des Li-Kerns, und es kann jedenfalls der Wert ${}^1/_2$ auf Grund dieser Messungen des Intensitätswechsels in den Li_2-Banden mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Auf diese Diskrepanz ist von Heitler† hingewiesen worden (seinen Angaben lagen nur die vorläufigen Messungen von Jenkins zugrunde), der versucht hat, sie mit Hilfe der Annahme zu deuten, daß die

---

* H. Schüler, Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925; ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927.

** S. Goudsmit und L. Young, Nature **125**, 461, 1930; vgl. auch S. Goudsmit und R. F. Bacher, Phys. Rev. **34**, 1501, 1929.

*** H. Schüler und H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.

**** A. Harvey und F. A. Jenkins, Phys. Rev. **58**, 789, 1930.

† W. Heitler, Naturwissensch. **18**, 332, 1930. Bei den übrigen von Heitler erwähnten Atomen handelt es sich nicht um eine Diskrepanz zwischen den Messungsergebnissen aus Bandenspektren und Hyperfeinstruktur, sondern um eine solche zwischen den ersteren und gewissen modellmäßigen Erwartungen. Es ist zu hoffen, daß eine genauere Durchführung der Intensitätsmessungen an den Banden die Klärung bringen wird.

Kerne in verschiedenen Anregungszuständen vorkommen könnten. Eine solche Annahme schien uns jedoch von vornherein wenig plausibel, da ein hinreichend genaues Zusammenfallen der von diesen verschiedenen Anregungszuständen der Kerne herrührenden Feinstrukturkomponenten nicht nur eine Übereinstimmung dieser Zustände hinsichtlich der Werte von i, sondern auch hinsichtlich der magnetischen Momente [der $g(i)$-Werte] zur Voraussetzung hätte. (Ganz abgesehen von solchen Unterschieden in den Lagen der Linien, die durch die Verschiedenheit der elektrischen Kräfte in den angenommenen Zuständen bedingt wären.) Dieses zufällige Zusammenfallen muß wohl zwar nicht als unmöglich, aber doch als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden.

Aus diesem Grunde schien eine Nachprüfung der Frage geboten, ob das von Schüler beobachtete Feinstrukturbild im Li II-Spektrum auch mit dem Wert $i = {}^3/_2$ für das Kernmoment von Li 7 verträglich ist.

Im folgenden wird gezeigt, daß dies in der Tat der Fall ist. Allerdings kann aus den Feinstrukturmessungen allein eine sichere Entscheidung zwischen den Werten $i = {}^1/_2$ und $i = {}^3/_2$ nicht getroffen werden. Ebenso wie Goudsmit nehmen wir im folgenden die Eigenfunktion des inneren Elektrons als wasserstoffähnlich an und vernachlässigen die direkte Wirkung des Kernes auf das äußere Elektron. Wird das magnetische Moment des Li-Kernes in Protonenmagnetonen gemessen, so ergibt sich in dieser Näherung der g-Wert des Li 7-Kernes zu 2,31.

Zur Hyperfeinstruktur des Li.

A. Theoretischer Teil.

1. Fall eines einzigen s-Elektrons (Li^{++}). Für diesen einfachsten Fall ergibt sich eine Störungsenergie, die herrührt von der Kopplung des Spinmoments mit dem Kernmoment, so daß man setzen kann:

$$\Delta w = \text{const} \cdot (\mu\, \sigma). \tag{1}$$

Dabei ist μ das Kernmoment;

$$\mu = \frac{i \cdot g(i)}{1840} \cdot \frac{e h}{4 \pi m c}.$$

Um die Konstante zu bestimmen, verfahren wir folgendermaßen: Man kann Δw auch auffassen als Wechselwirkungsenergie zwischen dem „Elektronenstrom" eines s-Zustandes und dem Kernmoment. Bezeichnet man die Stromdichte mit $\mathfrak{s} = \mathfrak{i}/c$, so ist das am Kernort erzeugte Magnetfeld:

$$H = \int \left[\mathfrak{s}, \frac{-\mathfrak{r}}{r^3}\right] dV. \tag{2}$$

Die Kopplungsenergie ist demnach:

$$\Delta w = (\mu H) = \int \left(\mu, \left[\frac{\mathfrak{r}}{r^3}, \mathfrak{s}\right]\right) dV = \int \frac{dV}{r^3} \{\mu_1 (x_2 s_3 - x_3 s_2) + \cdots\}. \quad (3)$$

Für den Strom setzen wir nun diejenige Größe ein, die Gordon† aus der Diracschen Theorie abgeleitet hat.

Man findet, wenn man nur die zwei ersten Komponenten von ψ berücksichtigt:

$$\mathfrak{s}_k = -\frac{e}{2mc}\left\{\frac{h}{2\pi i}(\psi^* \operatorname{grad}_k \psi - \psi \operatorname{grad}_k \psi^*) + \frac{2e}{c} \mathfrak{A}_k \psi^* \psi\right\} + \frac{\partial M_{k4}}{\partial (ict)} \quad (4')$$

$$+ \sum_1^3{}' \frac{\partial M_{kl}}{\partial x_l}, \quad \text{wo} \quad M_{kl} = -M_{lk} = \frac{ieh}{4\pi mc} (\psi^* \sigma_k \sigma_l \psi). \quad (4'')$$

Wir führen zur Abkürzung einen Vektor $\mathfrak{M}$ ein, so daß:

$$\mathfrak{M} = (\psi^* \vec{\sigma} \psi).$$

(4″) ist dann:

$$\sum_1^3{}' \frac{\partial M_{kl}}{\partial x_l} = -\mu_0 \operatorname{rot}_k \mathfrak{M} \qquad (\mu_0 = \text{Bohrsches Magneton}).$$

Setzt man nun diese Größen in das Integral (3) ein, so sieht man leicht, daß nur die Ausdrücke unter (4″) etwas ergeben, da $\psi_{n,s}$ nur von r abhängt, d. h. das Bahnmoment $= 0$ ist.

Das Δw wird nun:

$$\Delta w = \mu_0 \int \left(\mu \left[\operatorname{rot} \mathfrak{M}, \frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right]\right) dV. \quad (5)$$

Dabei beachte man, daß

$$\left[\operatorname{rot} \mathfrak{M}, \frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right]_k = -\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{x_i}{r^3} \mathfrak{M}_i\right) + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{x_i}{r^3} \mathfrak{M}_k\right) - \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{x_i}{r^3}\right)\mathfrak{M}_k + \left(\mathfrak{M}_i \frac{\partial}{\partial x_k}\right)\frac{x_i}{r^3}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{x_i}{r^3} \cdot \mathfrak{M}_i\right) + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{x_i}{r^3} \cdot \mathfrak{M}_k\right) + \left(\mathfrak{M}_i \operatorname{grad}_k \frac{x_i}{r^3}\right).$$

Für s-Terme ergeben nur die beiden ersten Glieder einen Beitrag, und zwar:

$$\left.\begin{aligned} \Delta w &= \frac{8\pi}{3} \mu_0 (\mu, \mathfrak{M}(0)) \\ &= \frac{8\pi}{3} \mu_0 \psi^*(0) (\mu\sigma) \psi(0). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

† W. Gordon, ZS. f. Phys. **50**, 630, 1928.

Wenn nun das mechanische Moment des Kerns in $h/2\pi$-Einheiten $= i$ ist, so ist Δw eine Matrix vom Range $2(2i+1)$. Damit wird:

$$\Delta w^{n,m} = \frac{8\pi}{3}\mu_0 \psi_\lambda^{*n}(0)(\mu\sigma)^{\lambda\tau}\psi_\tau^m(0)$$
$$m, n, \lambda, \tau = 1, 2, \cdots 4i+2.$$

Da die ψ_λ^n eine unitäre Transformation bilden, bekommt man:

$$\Delta w = \frac{8\pi}{3}\mu_0[\psi_1\psi_1^*(0) + \psi_2\psi_2^*(0)](\mu\sigma) = \frac{8\pi}{3}\mu_0\psi^2(0)(\mu\sigma).$$

Dabei ist zu bemerken, daß bisher σ in $\frac{1}{2}\cdot h/2\pi$-Einheiten gemessen war. Wenn wir σ in $h/2\pi$-Einheiten messen, so erhalten wir:

$$\Delta w = \frac{16}{3}\pi\mu_0\psi^2(0)(\mu\sigma). \qquad (7')$$

Das ist nun genau das Resultat, das auch Fermi erhalten hat†. (Auch mit positivem Vorzeichen!)

In erster Näherung kann man ψ wasserstoffähnlich annehmen. Das normierte $\psi_{ns}^2(0)$ ist:

$$\psi_{ns}^2(0) = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{8\pi^2 m e^2 Z}{n\cdot h^2}\right)^3.$$

Wenn man dies in (7) einsetzt, so ergibt sich die Fermi-Goudsmitsche Formel:

$$\Delta\nu = \frac{8}{3}R\alpha^2\frac{Z^3}{n^3}\frac{g(i)}{1840}(i+{}^1/_2) \qquad (7'')$$

für „Dublett"-Totalaufspaltung.

2. Fall von zwei Elektronen: Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß sich der Spinteil abspalten läßt; dies ist wohl gerechtfertigt, weil ja Ortho- und Paraterme weit auseinander liegen. Da es sich hier um eine erste Näherung handeln soll, kann die gesamte Eigenfunktion in das Produkt der einzelnen Eigenfunktionen jedes Elektrons zerlegt werden. Weiterhin darf man wohl in dieser Näherung das innere Elektron wasserstoffähnlich behandeln.

Betrachtet man den Strom jedes Elektrons für sich, so soll

$$\left|\frac{\mathfrak{s}_1}{e}(q_1, q_2)\right| dV_1 dV_2 = \left|\frac{\mathfrak{i}_1}{ec}(q_1, q_2)\right| dV_1 dV_2 \qquad (8)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß das Elektron I die Stelle q_1 passiert und daß sich das Elektron II in q_2 befindet. Wir wollen zunächst

† ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930.

die Wechselwirkung des Bahnmomentes von II mit dem Kernmoment weglassen.

Dann ist:

$$\Delta w = \mu_0 \int \left(\mu_1 \left[\mathrm{rot}_1 \mathfrak{M}_1, \frac{\mathfrak{r}_1}{r_1^3} \right] + \left[\mathrm{rot}_{II} \mathfrak{M}_{II}, \frac{\mathfrak{r}_{II}}{r_{II}^3} \right] \right) dV_1 \, dV_2, \qquad (9)$$

wo

$$\mathfrak{M}_1 = \Psi^* \vec{\sigma}_1 \Psi \quad \text{und} \quad \mathfrak{M}_{II} = \Psi^* \vec{\sigma}_{II} \Psi$$

sind. Man bringe nun erstens die Matrix $(\mu \sigma_1)$ auf Diagonalform in bezug auf s und hernach σ in bezug auf j, was stets möglich ist. Wenn die Wirkung auf das äußere Elektron vernachlässigt wird, bekommt man eine Störungsmatrix, die analog ist zu der unter (7′) für ein Elektron: $[(\sigma = \sigma_1 + \sigma_{II})]$

$$\Delta w = \frac{16\pi}{3} \mu_0 \frac{\mu}{i} \cdot \frac{(\sigma j)(j i)}{2 j^2} \psi_1^2(0), \qquad (10)$$

wo unter (σj), $(j i)$ und j^2 die Matrizen zu verstehen sind. Dieses Resultat läßt sich klassisch so deuten, daß σ um j präzessiert, wobei die Komponente von σ auf $j = (\sigma j) j / j^2$ ist.

Dadurch entsteht eine Störung Δw, so daß

$$\Delta w = \mathrm{const} \frac{(\sigma j)(j \mu)}{j^2}$$

herauskommt. Quantenmechanisch gilt dasselbe, nur hat man hier für die Produkte die zugehörigen Matrizen einzusetzen.

Aus obiger Formel (10) ersieht man leicht, daß der Spin nur bei Orthotermen einen Beitrag liefert. Bei Paratermen ist die Störung klein im Verhältnis Triplett- zum Ortho—Para-Abstand, wobei der Ortho—Para-Abstand verhältnismäßig groß ist, wie schon erwähnt wurde. Bei Paratermen bleibt also nur die Wechselwirkung mit dem Bahnmoment des äußeren Elektrons übrig (und fällt natürlich weg, wenn sich das Atom im Zustand $1s\,2s\,{}^1S_0$ befindet).

Die Eigenwerte von Δw ergeben demnach folgende Aufspaltungen:

$$\Delta \nu = \frac{16\pi}{3} \mu_0 \frac{\mu}{i} \cdot \frac{1}{h \cdot c} \cdot \psi_1^2(0) \frac{[s(s+1)+j(j+1)-l(l+1)][f(f+1)-i(i+1)-j(j+1)]}{8 j (j+1)}$$

$$= 0{,}228 \cdot \frac{g(i)}{n^3} \frac{[s(s+1)+j(j+1)-l(l+1)][f(f+1)-i(i+1)-j(j+1)]}{8 j (j+1)}. \qquad (11)$$

Tabelle 1.

Berechnung der Aufspaltungen ($\vec{f} = \vec{j} + \vec{i}$).

$$\Delta\nu = 0{,}527 \cdot \frac{[s(s+1)+j(j+1)-l(l+1)]\,[f(f+1)-i(i+1)-j(j+1)]}{8\,j(j+1)}$$

$^3S_1$. $\quad \Delta\nu = 0{,}527 \cdot {}^1/_4 \cdot [f(f+1) - {}^{15}/_4 - 2]$

f	
$^5/_2$	$= \quad 0{,}40$
$^3/_2$	$= -0{,}26$
$^1/_2$	$= -0{,}66\ \mathrm{cm}^{-1}$

$^3P_1$. $\quad \Delta\nu = 0{,}527 \cdot {}^1/_8\,[f(f+1) - {}^{15}/_4 - 2]$

f	
$^5/_2$	$= \quad 0{,}20$
$^3/_2$	$= -0{,}13$
$^1/_2$	$= -0{,}33\ \mathrm{cm}^{-1}$

$^3P_2$. $\quad \Delta\nu = 0{,}527 \cdot {}^1/_8\,[f(f+1) - {}^{15}/_4 - 6]$

f	
$^7/_2$	$= \quad 0{,}40$
$^5/_2$	$= -0{,}07$
$^3/_2$	$= -0{,}40$
$^1/_2$	$= -0.60\ \mathrm{cm}^{-1}$

Auswahlregeln:

$$\Delta j = 1,\ 0,\ -1$$
$$\Delta f = 1,\ 0,\ -1.$$

In Fig. 1 sind diese Aufspaltungen in ihren richtigen Abstandsverhältnissen aufgezeichnet.

B. Vergleich mit Messungen.

Im folgenden sollen die theoretischen Ergebnisse für $i = {}^3/_2$ mit den Schülerschen Messungen an der Ortho-Li^+-Linie ($2s - 2p$) verglichen und der experimentelle Wert von $g(i)$ ermittelt werden. Wir nehmen an, daß $i = {}^3/_2$ sei, entgegen der Schülerschen Deutung*. Im Falle $i = {}^3/_2$ läßt sich auch die Linie 3 in das Strukturbild einordnen, während dies für $i = {}^1/_2$ entweder für die Linie 3 oder die Linie 1 nicht möglich ist, da dann der Zustand $^3S_1$ nur doppelt aufspaltet ($f = {}^1/_2$ und $^3/_2$). Man erhält zwar 18 Linien, aber viele sind so eng beieinander, daß sie im Photogramm nicht aufgelöst sind (z. B. die Linien um 4, 5, 6). Wir haben überall

* ZS. f. Phys. **58**, 741, 1929.

die Schülersche Numerierung der Linien beibehalten. Wie auch Schüler annimmt, lassen sich die Linien 7, 11, 14 zwangslos als Li^+ 6-Triplett deuten. Das Mengenverhältnis von Li^+ 6/Li^+ 7 ist nämlich etwa 6% (Atomgewicht = 6,94); die Gesamtintensitäten stehen nach der Messung im Verhältnis 1 : 15. Auch die Intensitätsverhältnisse innerhalb des

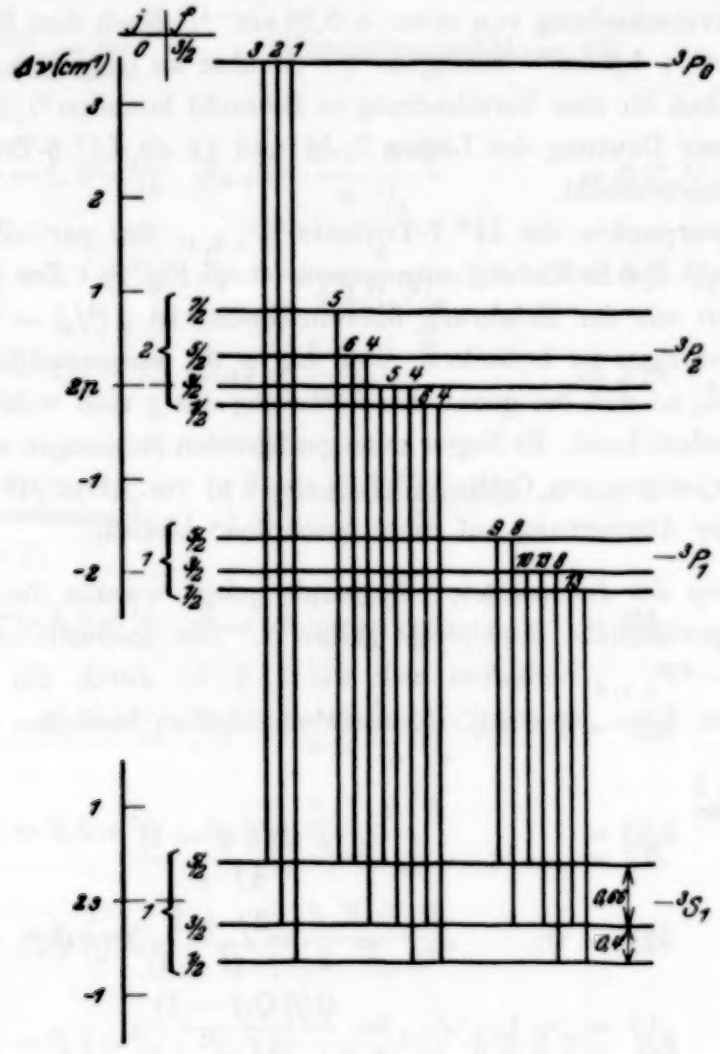


Fig. 1. Übergänge zwischen $^3P_{1,2,0}$ und $^3S_1$ von Li^+.
$g(^3/_2) = 2{,}31$. $i = {}^3/_2$.

Tripletts 11, 7, 14 sind ungefähr richtig. Vergleicht man ferner die Abstände von 11, 7 und 14, so fallen die entsprechenden Li^+6-P-Terme ziemlich genau in die Schwerpunkte, wie sie experimentell bei Li^+ 7 gefunden werden.

Um die Rotverschiebung des Li^+ 6-Tripletts gegenüber den Li^+ 7-Linien zu verstehen, wollen wir versuchen, diese aus der Mitbewegung

des Kerns zu berechnen. Das Verhältnis der Rydbergkonstanten ist folgendes:

$$\frac{R_{\mathrm{Li}\,6}}{R_{\mathrm{Li}\,7}} = \frac{1 - 0{,}90 \cdot 10^{-4}}{1 - 0{,}77 \cdot 10^{-4}} \sim 1 - 1{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

Nimmt man eine mittlere Frequenz von 18230 cm^{-1} an, so ergibt sich eine Rotverschiebung von etwa $+ 0{,}24\ \mathrm{cm}^{-1}$. Nach dem Experiment sollte sie etwa $+ 1{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$ betragen. Es ist aber zu bedenken, daß auch andere Ursachen für eine Verschiebung in Betracht kommen*. Man sieht also, daß dieser Deutung der Linien 7, 11 und 14 als Li^+ 6-Triplett kein Hindernis entgegensteht.

Die Schwerpunkte des Li^+ 7-Tripletts $^3P_{0,2,1}$, das partiell verkehrt ist, wurden aus der Erfahrung entnommen (siehe Fig. 1). Der $g\,(i)$-Wert, der am besten mit der Erfahrung übereinstimmt, ist $g\,(^3/_2) = 2{,}31$.

Dabei hat man zu bedenken, daß das $\psi_1(0)$ wasserstoffähnlich gerechnet wurde, so daß bei genauerer Rechnung das g sich wohl noch um 10 bis 20% ändern kann. Es liegen keine genügenden Messungen an anderen Linien als derjenigen von Ortho-Li^+ 7 $(2s - 2p)$ vor. Deshalb soll auch die numerische Auswertung auf diese beschränkt bleiben.

Berechnung der Intensitäten. Zugrunde gelegt wurden die Formeln, wie sie für gewöhnliche Multipletts gelten**. Die Intensitäten für das Triplett $^3S_1 - {}^3P_{0,1,2}$ verhalten sich wie 1 : 3 : 5; durch die Kernaufspaltung sollen diese „Gesamt"-Intensitäten erhalten bleiben.

$\underline{\underline{\Delta j = \pm 1}}$

$$\Delta f = -1; \quad J_{-1} = \frac{P(f)\,P(f-1)}{4f \cdot j}$$

$$\Delta f = 0; \quad J_0 = \frac{2f+1}{4j \cdot f \cdot (f+1)}\,P(f)\,Q(f)$$

$$\Delta f = +1; \quad J_{+1} = \frac{Q(f)\,Q(f-1)}{4f \cdot j}$$

$\underline{\underline{\Delta j = 0}}$

$$\Delta f = \pm 1; \quad J_{\pm 1} = \frac{2j+1}{4j \cdot f(j+1)} \cdot P(f)\,Q(f-1)$$

$$\Delta f = 0; \quad J_0 = \frac{2j+1}{4jf(j+1)} \cdot \frac{2f+1}{(f+1)}\,R^2(f)$$

---

* S. Goudsmit, Naturwissensch. **17**, 805, 1929.

** W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII, S. 243.

wobei P, Q und R folgende Ausdrücke sind:

$$P(f) = (-i+f+j)(i+1+f+j),$$
$$Q(f) = (i-f+j)(i+1+f-j),$$
$$R(f) = f(f+1)+j(j+1)-i(i+1).$$

Übergang $^3P_0 \rightarrow {}^3S_1$ (Gesamtintensität = 12) reduz. Int.

$(\Delta j = +1)$!

a) $f={}^5/_2, j=1, i={}^3/_2$ $J_{-1} = \dfrac{2\cdot 1\cdot 6\cdot 5}{4\cdot {}^5/_2} = \mathbf{6}\,(2\cdot {}^5/_2+1)$ 2,67

b) $f={}^3/_2, j=1, i={}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{4}{4\cdot 1\cdot {}^3/_2\cdot {}^5/_2}\cdot 1\cdot 5\cdot 1\cdot 3 = \mathbf{4}\,(2\cdot {}^3/_2+1)$ 1,78

c) $f={}^3/_2, j=1, i={}^3/_2$ $J_{+1} = \dfrac{1\cdot 3\cdot 2\cdot 2}{4\cdot {}^3/_2\cdot 1} = \mathbf{2}\,(2\cdot {}^1/_2+1)$ 0,89

Übergang $^3P_2 \rightarrow {}^3S_1$ (Gesamtintensität = 60) reduz. Int.

$(\Delta j = -1)$

d) $f={}^7/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_{-1} = \dfrac{4\cdot 8\cdot 3\cdot 7}{4\cdot {}^7/_2\cdot 2} = \mathbf{24}$ 10,67

e) $f={}^5/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{6}{4\cdot 2\cdot {}^5/_2\cdot {}^7/_2}\cdot 3\cdot 7\cdot 1\cdot 3 = \mathbf{5{,}4}$ 2,4

f) $f={}^5/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_{-1} = \dfrac{3\cdot 7\cdot 2\cdot 6}{4\cdot {}^5/_2\cdot 2} = \mathbf{12{,}6}$ 5,6

g) $f={}^5/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_{+1} = \dfrac{1\cdot 3\cdot 2\cdot 2}{4\cdot {}^5/_2\cdot 2} = \mathbf{0{,}6}$ 0,27

h) $f={}^3/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{4}{4\cdot 2\cdot {}^3/_2\cdot {}^5/_2}\cdot 2\cdot 6\cdot 2\cdot 2 = \mathbf{6{,}4}$ 2,88

i) $f={}^3/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_{-1} = \dfrac{2\cdot 6\cdot 1\cdot 5}{4\cdot {}^3/_2\cdot 2} = \mathbf{5}$ 2,22

k) $j={}^3/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_{+1} = \dfrac{2\cdot 2\cdot 3\cdot 1}{4\cdot {}^3/_2\cdot 2} = \mathbf{1}$ 0,44

l) $f={}^1/_2, j=2, i={}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{2\cdot 1\cdot 5\cdot 3\cdot 1}{4\cdot 2\cdot {}^1/_2\cdot {}^3/_2} = \mathbf{5}$ 2,22

Übergang $^3P_1 \to {}^3S_1$ (Gesamtintensität = 36) reduz. Int.

($\Delta j = 0$)

m) $f = {}^5/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{3 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 7}{4 \cdot 1 \cdot {}^5/_2 \cdot 2 \cdot {}^7/_2} = 12{,}6$ 5,6

n) $f = {}^5/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_{-1} = \dfrac{3 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 3}{4 \cdot 1 \cdot {}^5/_2 \cdot 2} = 5{,}4$ 2,4

o) $f = {}^5/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_{+1} = \dfrac{3 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 3}{4 \cdot 1 \cdot {}^5/_2 \cdot 2} = 5{,}4$ 2,4

p) $f = {}^3/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{3 \cdot 4 \cdot 4}{4 \cdot 1 \cdot {}^3/_2 \cdot 2 \cdot {}^5/_2} = 1{,}6$ 0,71

q) $f = {}^3/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_{-1} = \dfrac{3 \cdot 1 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 2}{4 \cdot 1 \cdot {}^3/_2 \cdot 2} = 5$ 2,22

r) $f = {}^3/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_{+1} = \dfrac{3 \cdot 1 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 2}{4 \cdot 1 \cdot {}^3/_2 \cdot 2} = 5$ 2,22

s) $f = {}^1/_2, j = 1, i = {}^3/_2$ $J_0 = \dfrac{3 \cdot 2 \cdot 1}{4 \cdot 1 \cdot {}^1/_2 \cdot 2 \cdot {}^3/_2} = 1$ 0,44

Aus Fig. 1 ergeben sich folgende Linien:

Tabelle 2.

ν (theor.)		ν (Schüler)	Relative Intensität	
		$^3P_0 \to {}^3S_1$		
18 231,31	*c*	18 231,31	0,89	
30,91	*b*	30,91	1,78	
30,25	*a*	30,26	2,67	
		$^3P_2 \to {}^3S_1$		
18 227,82	*i*	18 227,72	2,22	
27,74	*f*	27,72	5,6	Im Photogramm nicht aufgelöst
27,62	*l*	27,72	2,22	Im Photogramm nicht aufgelöst
27,56	*d*	18 227.52	10,67	
27,42	*h*	27,52	2,83	
27,22	*k*	18 227,21	0,44	
27,10	*e*	27,21	2,4	[Andeutungen vorhanden]
26,76	*g*	—	0,27	schwach
		$^3P_1 \to {}^3S_1$		
18 225,96	*q*	18 225,91	2,22	
25,89	*n*	25,91	2,4	
25,76	*s*	—	0,44	schwach
25,56	*p*	18 225,46	0,71	
25,36	*r*	25,46	2,22	
25,23	*m*	18 225,25	5,6	
24,90	*o*	18 224,93	2,4	

In Fig. 2 sind die Linien mit ihren Intensitäten als Ordinaten aufgezeichnet. Man sieht, daß das Triplett 11, 7, 14 eine Gesamtrotverschiebung um etwa 1 cm^{-1} aufweist. Bei den Linien unter b hat man 7 in Übereinstimmung gebracht mit der Linie 7 unter a, wobei dann 11 und 14 aus den Schwerpunkten des Li^+-7-Tripletts $^3P_{1,2,0}$ berechnet wurden.

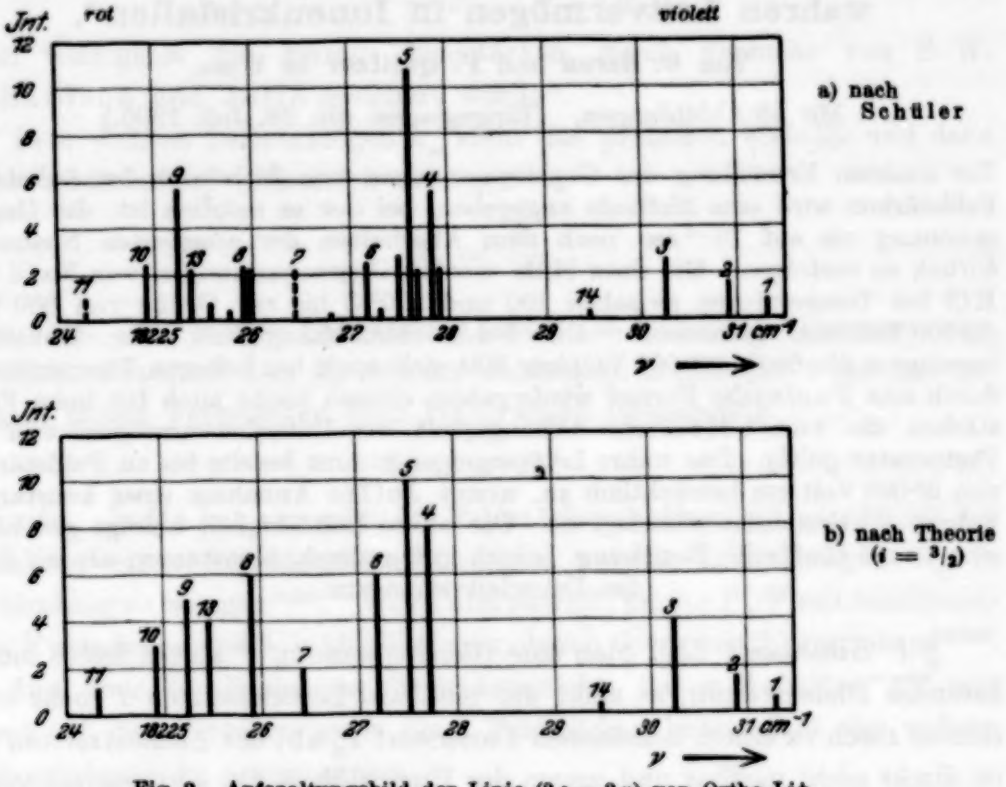


Fig. 2. Aufspaltungsbild der Linie ($2s - 2p$) von Ortho-Li^+. $i = 3/2$. $g(i) = 2{,}31$.

Man sieht aus Fig. 2, daß die aus der Annahme $i = 3/2$ hervorgehenden Resultate nicht im Widerspruch stehen zu den experimentellen Befunden.

Zum Schluß möchte ich hervorheben, daß ich Herrn Prof. Pauli sehr zu Dank verpflichtet bin für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stete Mithilfe.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenöss. Techn. Hochschule, 31. Juli 1930.

Die Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahren Leitvermögen in Ionenkristallen*.

Von **O. Beran** und **F. Quittner** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1930.)

Zur exakten Ermittlung der Gegenspannungen von Isolatoren bei beliebigen Feldstärken wird eine Methode angegeben, bei der es möglich ist, die Gegenspannung bis auf 10^{-6} sec nach dem Abschalten der angelegten Spannung zurück zu verfolgen. Mit ihrer Hilfe werden Gegenspannungen von NaCl und KCl bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C bis zur Größe von 800 Volt (28000 Volt/cm) gemessen. Die Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens oberhalb 100000 Volt/cm läßt sich auch bei höheren Temperaturen durch eine Poolesche Formel wiedergeben, ebenso bleibt auch für hohe Feldstärken die van 't Hoffsche Abhängigkeit des Dauerleitvermögens von der Temperatur gültig. Das wahre Leitvermögen nimmt bereits bis zu Feldstärken von 35000 Volt/cm beträchtlich zu, womit Joffés Annahme eines konstanten wahren Widerstandes widerlegt ist. Die wahre Leitfähigkeit befolgt gleichfalls eine van't Hoffsche Beziehung, jedoch mit anderen Konstanten als im Falle des Dauerleitvermögens.

§ 1. Einleitung. Legt man eine Gleichspannung V an ein festes ionenleitendes Dielektrikum, so sinkt der meßbare Leitungsstrom I mehr oder minder rasch zu einem konstanten Dauerwert I_d ab; der „Einsatzstrom" I_0 ist direkt nicht meßbar und wegen der Ungewißheit des Zeitgesetzes von I nur durch fragwürdige Extrapolation angenähert bestimmbar. Der Stromdurchgang bewirkt bekanntlich die Ausbildung des „elektrischen Rückstandes", erkennbar am Auftreten des „Gegenstromes" bei kurzgeschlossenem Dielektrikum. Aus der Größenordnung der Abfallsgeschwindigkeit des Gegenstromes, sowie aus der Zeitunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ergibt sich, daß der Gegenstrom den Charakter eines Leitungsstromes besitzt. Seinem Einsatzwert entspricht eine elektromotorische Kraft P, die als „Gegenspannung" bezeichnet wird und nach vorausgegangener Ausbildung des Dauerstroms I_d ihren Maximalwert P_d besitzt. Dies und die weitgehende Übereinstimmung des Ganges der Abfallsgeschwindigkeiten von Strom und Gegenstrom bei reinen Stoffen haben die Ausbildung von P als Ursache des zeitlichen Abfalls von I gekennzeichnet**. Die Annahme,

---

* Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Österreich der D. Phys. Ges. in Wien am 10. März 1930. Vgl. F. Quittner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **11**, 10, 1930; O. Beran, Dissertation Wien 1930; vgl. Wiener Anz. 1930, S. 154.

** S. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **92**, 41, 101, 1916; **107**, 101, 1925.

daß das Dielektrikum ein von diesen Vorgängen unabhängiges „wahres" Leitvermögen k_w besitzt, erfordert die Beziehung

$$k_w = \frac{I}{V - P} = \frac{I_d}{V - P_d}, \tag{1}$$

deren Gültigkeit für geringe Feldstärken durch Versuche von S. W. Richardson und Joffé gesichert wurde*.

Dem wahren Leitvermögen k_w steht das praktisch wichtige und dazu leicht bestimmbare „Dauerleitvermögen"

$$k_d = \frac{I_d}{V} \tag{2}$$

gegenüber. Für höhere Feldstärken haben alle bisherigen Messungen eine merkliche Zunahme von k_d mit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ gezeigt**, die bei genügend hohen Feldstärken dem Pooleschen Grenzgesetz

$$k_d = a \cdot e^{b\mathfrak{E}} \tag{3}$$

gehorcht. Joffé hat versucht, die Feldstärkenabhängigkeit von k_d mit der Annahme eines feldstärken*un*abhängigen wahren Leitvermögens k_w in Verbindung zu bringen***. Wenn dies zutrifft, müßte P_d/V mit zunehmendem V abnehmen und k_d schließlich dem oberen Grenzwert k_w zustreben****. Da dies aber der Beziehung (3) widerspricht, haben Schiller**** und Smekal† das Bestehen auch einer Feldstärkenabhängigkeit des wahren Leitvermögens k_w angenommen.

Die hier zu berichtenden Versuche wurden zur Entscheidung dieser Frage angestellt. Die Ermittlung des wahren Leitvermögens k_w erfordert gemäß (1) eine exakte Bestimmung von Gegenspannungen. Durch Messung des Einsatzstromes I_0 könnte dieselbe allenfalls vermieden werden; wie

---

* S. W. Richardson, a. a. O.; A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923. Genau genommen erfordert die Beziehung (1) für $I > I_d$ und $P < P_d$ ein von Richardson angegebenes Korrektionsglied, das aber quantitativ unbedeutend und für die folgenden Ausführungen belanglos ist.

** H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **34**, 195, 1917; **42**, 488, 1921; V. E. Whitman, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 11, 1926; H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926; **83**, 137, 1927; ZS. f. techn. Phys. **6**, 588, 1925; Arch. f. Elektrot. **17**, 609, 1927; K. Sinjelnikoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 793, 1927; F. Quittner, Wiener Ber. **136** [2a], 151, 1927; ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929.

*** Vgl. K. Sinjelnikoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 793, 1927; A. Joffé, ebenda **48**, 288, 1928.

**** H. Schiller, ZS. f. Phys. **42**, 246, 1927; **50**, 577, 1928.

† A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927, § 10; ZS. f. Phys. **56**, 579, 1929.

bereits erwähnt, ist I_0 jedoch nicht exakt bestimmbar, auch muß die Gleichsetzung

$$k_w \sim \frac{I_0}{V} \tag{4}$$

als fraglich bezeichnet werden*. Sinjelnikoff und Walther wollten durch Einsatzstrommessungen an Glas und Glimmer eine Bestätigung der Jofféschen Auffassung erbracht haben, doch ergaben Glimmermessungen von Ussataja und Hochberg aus dem gleichen Laboratorium, daß Einsatzströme hier nicht meßbar sind**. An Quarz und Steinsalz zeigten Goldhammer und Salessky, daß bei tiefen Temperaturen eine Extrapolation auf den Wert von I_0 nicht möglich ist***. Bei höheren Temperaturen dagegen soll nach Goldhammer an Steinsalz eine gesicherte Bestimmung von I_0 ausführbar sein und für eine Feldstärkenunabhängigkeit von k_w bis 8000 Volt/cm sprechen****. Unter den genannten Stoffen besitzt nur Steinsalz einen genügend linearen Spannungsabfall†, um für entscheidende Versuche in Betracht zu kommen.

Joffé hat anstelle des Einsatzstromes auch jene Stromänderung ΔI bestimmt, die einer plötzlichen Spannungszunahme ΔV entspricht, unter der Voraussetzung, daß hierbei P nicht sofort geändert wird und daher

$$\frac{\Delta I}{\Delta V} = k_w \tag{5}$$

sein müsse††; dieses Verfahren ist der Einsatzstrommessung grundsätzlich verwandt und mit ähnlichen Schwierigkeiten behaftet, wenngleich die Bedenken gegen (4) fortfallen.

Messungen von Gegenspannungen P haben Richardson und Joffé angestellt. Der Kristall wird hierbei kurz nach dem Abschalten der äußeren Spannung V mit einem Elektrometer verbunden, das auf die geringere Spannung V' aufgeladen ist; V' wird so lange verändert, bis die Verbindung des Kristalls mit dem Elektrometer keinerlei Ausschlag mehr ergibt, dann ist $V' = P$. Diese Methode ist einwandfrei, aber offenbar in ihrer An-

---

* Vgl. A. Smekal, ZS. f. Phys. **56**, 579, 1929.

** K. Sinjelnikoff und A. Walther, a. a. O.; N. Ussataja und B. Hochberg, ZS. f. Phys. **46**, 88, 1927.

*** A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **52**, 708, 1929; N. A. Salessky, ebenda **52**, 695, 1929.

**** A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **57**, 173, 1929; vgl. dazu auch Anm. † auf S. 774.

† Vgl. D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1925; J. Gingold, ebenda **50**, 633, 1928.

†† A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

wendung auf kleine Gegenspannungen P beschränkt, so daß Untersuchungen bei hohen Feldstärken damit praktisch nicht ausführbar sind*.

Nach dem Vorstehenden konnten für die beabsichtigten Versuche nur Gegenspannungsmessungen in Betracht kommen, die auch für hohe Feldstärken einwandfrei bestimmbar sein mußten. Da die Aufklärung der Feldstärkenabhängigkeit (3) des *Dauer*leitvermögens angestrebt war, durften nur Messungen im bereits erreichten *Dauer*zustand des Dielektrikums benutzt werden, d. h. Messungen von P_d. Das Bestehen eines solchen Dauerzustandes, sowie die Feldstärkenabhängigkeit (3) von k_d ist für das hier untersuchte Steinsalz bereits durch frühere eigene Versuche** hinlänglich sichergestellt worden.

§ 2. Methode der Gegenspannungsmessung. Die angestrebte Messung von P_d ist zunächst mit ähnlichen Schwierigkeiten verknüpft wie die Messung von Einsatzströmen. Im Augenblick des Abschaltens der angelegten Spannung V ist eine Messung nicht möglich, weil der Entladungs-

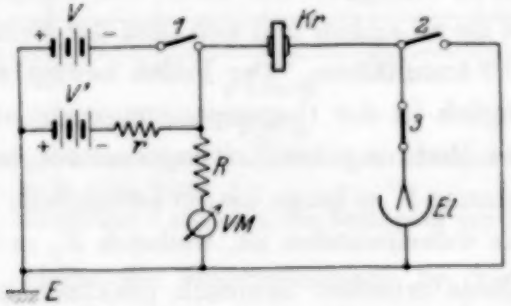


Fig. 1. Schaltungsschema zur Messung der Gegenspannung.
Kr Kristall. *V*, *V'* Spannungsquellen. *1*, *2*, *3* Kontakthebel des Pendelunterbrechers. *r* induktionsfreier Widerstand. *R* Vorschaltwiderstand. *VM* Voltmeter. *E* Erde. *El* Elektrometer.

vorgang des von den Elektroden und dem Kristall gebildeten Kondensators eine endliche Zeit beansprucht. Während dieser Zeit muß so verfahren werden, daß die Rückstandsladung des Kristalls möglichst unverändert erhalten bleibt und daß der möglichst kurzdauernde Meßvorgang keine merkliche Leistung auf Kosten von P_d beansprucht. Dies wird durch das folgende Verfahren erreicht (siehe Fig. 1).

In Fig. 1 sind 1, 2 und 3 Kontakte eines Helmholtz-Pendelunterbrechers, von denen vorläufig 3 dauernd geschlossen bleiben soll. Solange 1 und 2

* Einen weiteren Weg, die Gegenspannung aus Rückstandsladung und gesondert bestimmter Polarisationskapazität zu ermitteln, haben K. Sinjelnikoff und A. Walther, a. a. O. zwar angedeutet, doch ist aus ihren Angaben nicht zu ersehen, wie diese Methode durchgeführt werden könnte.

** F. Quittner, ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929.

geschlossen sind, liegt die eine Belegung des Kristalls Kr an der Spannung V, während die zweite Belegung geerdet ist. Der Stromdurchgang wird so lange aufrechterhalten, bis sich der Dauerwert von Leitungsstrom und Gegenspannung ausgebildet hat. Ist dies geschehen, so wird durch das Fallpendel zuerst der Kontakt 1 gelöst, wodurch sich die Spannung am Kristall auf V' ($< V$) erniedrigt. Nun entladen sich die Belegungen des Kondensators teilweise zur Erde, was unter den angewendeten Versuchsbedingungen weniger als 10^{-4} sec erfordert. Dann wird, insgesamt etwa 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ sec nach Lösung des Kontaktes 1, durch Unterbrechung bei 2 das Elektrometer E enterdet*. Ist nun die von der Spannung V erzeugte Gegenspannung P_d größer als V', so wird anfänglich ein Gegenstrom entgegen der Spannung V' fließen und das Elster-Geitel-Einfadenelektrometer in diesem Sinne aufladen; ist aber P_d kleiner als V', so wandert der Faden sofort in Richtung von V'.

Nach dem Abschalten von V behält die Gegenspannung P_d je nach Temperaturlage und Leitfähigkeit nur mehr oder minder kurze Zeit ihren Wert, dann beginnt sie zu sinken und sich dem der kleineren Spannung V' entsprechenden Wert anzunähern. Der Faden bewegt sich daher im Falle $V' < P_d$ nur anfänglich in der Gegenspannungsrichtung, kehrt dann um und wandert in der Richtung des Leitungsstromes, herrührend von V'. Man erhöht die Spannung V' so lange, bis der anfängliche Ausschlag nach der Gegenspannungsseite verschwunden ist, wodurch $P_d = V'$ angezeigt wird.

Diese Nullmethode erfordert demnach praktisch keine Leistung von der Gegenspannung, wenn man für ein genügend trägheitsarmes Elektrometer sorgt. In unserem Falle bedurfte es nur eines Impulses in der Dauer von 10^{-5} sec, um bei einer Überspannung von 0,2 Volt einen noch eben merklichen Ausschlag des Fadens zu erzielen. Die Kapazität des Elektrometers kann in mäßigen Grenzen vergrößert werden, ohne daß die Genauigkeit wesentlich leidet, da ja auf das Verschwinden des Ausschlages eingestellt wird. Je höher die Temperatur und Leitfähigkeit des Kristalls, um so rascher werden die Fadenbewegungen. Um auch bei höheren Temperaturen bequem beobachten zu können, dient der Schalter 3, der je nach den Umständen $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ sec nach Schalter 2 gelöst werden kann und das Elektrometer vor allzu großen Leitungsströmen schützt. Zur Ver-

* Das Helmholtzpendel wird somit in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zur Lösung von Kontakten benutzt; wir betonen dies mit Rücksicht auf die eben erschienene Feststellung von W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **23**, 589, 1930, daß nach Aufnahmen mit dem Kathodenoszillographen beim Helmholtzpendel nur das Lösen von Kontakten einwandfrei erfolgt.

meidung von Induktionswirkungen beim Abschalten müssen die Elektrometerzuleitungen gut statisch geschirmt werden; um eine aperiodische Kondensatorentladung zu erhalten, müssen die Widerstände r und R möglichst induktionsfrei gehalten sein.

§ 3. Diskussion der Methode; Fehlergrenzen. Das beschriebene Verfahren gestattet, eine Messung der Gegenspannung etwa innerhalb $5 \cdot 10^{-4}$ sec nach Betätigung des Kontaktes 1 auszuführen. Die Tatsache, daß die Spannung auch während dieses kurzen Zeitraums nicht vollständig abgeschaltet, sondern nur auf V' herabgesetzt wird, läßt von vornherein ein langsames Abklingen der Gegenspannung erwarten. Man kann sich davon überzeugen, daß man die Zeit zwischen der Unterbrechung bei 1 und der bei 2 vergrößert und so die dann noch vorhandenen P-Werte mißt.

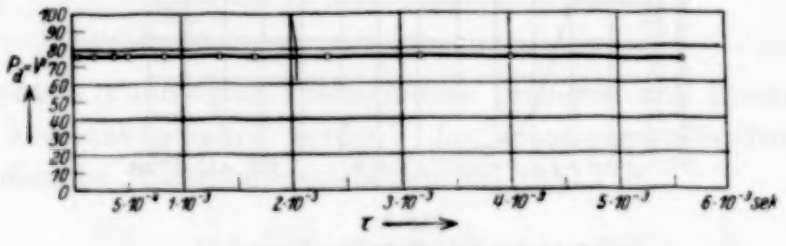


Fig. 2.
Zeitabhängigkeit von $P_d = V'$. Kristall IX. Temperatur 116,6° C.
Ordinaten: $P_d = V'$ in Volt.
Abszissen: Zeitabstand τ zwischen der Betätigung von Kontakt 1 und 2.

Wie Fig. 2 zeigt, bleibt die Gegenspannung bei tieferen Temperaturen während etwa $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ sec konstant und ist auch nach $6 \cdot 10^{-3}$ sec nur um etwa 5% gesunken.

Es bleibt aber noch die Frage offen, ob nicht vielleicht gerade in den ersten Sekundenbruchteilen nach Abschalten bzw. Erniedrigen der Spannung, wo die direkte Messung noch durch die Kondensatorentladung unmöglich gemacht wird, ein plötzlicher Abfall der Gegenspannung der Messung entgeht. Um dies festzustellen, kann man folgendermaßen verfahren: man bestimmt zuerst in der oben beschriebenen Weise denjenigen Wert von V', für den der Gegenspannungsausschlag verschwindet, wenn zwischen dem Ausschalten von 1 und 2 eine Zeitdifferenz von $5 \cdot 10^{-4}$ sec gewählt ist. Nun wird die Zeitdifferenz sukzessive verkleinert und der Elektrometerausschlag zu den verschiedenen Meßzeiten beobachtet. Wird dann die Zeitdifferenz kleiner als die Entladungszeit des Kristallkondensators, so entlädt sich ein von dieser Zeitspanne abhängiger Teil der Kondensatorladung auf das Elektrometer. Die Elektrometerausschläge geben einfach die Entladungskurve des Kondensators an, die sich dem Zeitverlauf der Gegenspannung

superponiert. Wäre ein merklicher Abfall der Gegenspannung in den ersten hunderttausendstel Sekunden vorhanden, so müßte die auf diese Weise beobachtete Kurve einen *steileren* Abfall haben, als ihn die rechnungsmäßig ermittelte eines Luftkondensators zeigt*. In Fig. 3 ist die beobachtete Kurve sehr genau von der Gestalt $Q = Q_0 \cdot e^{-at}$, wobei $a = 4{,}65 \cdot 10^5$. Der berechnete Koeffizient $a = 1/RC = 5{,}25 \cdot 10^5$ stimmt mit dem beobachteten befriedigend überein, die Differenz kann nur durch die Ungenauigkeit der Zeitmessung hervorgerufen sein, da der Abfall *weniger steil* ist, als es die Rechnung erfordert.

Aus diesem Kontrollversuch geht also hervor, daß mit der angegebenen Methode die Gegenspannung bei tiefen Temperaturen exakt zu bestimmen

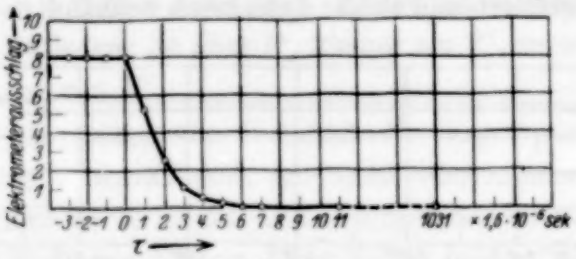


Fig. 3.
Zeitkurve der Entladung von Kristall IX.
$V = 100$ Volt. $P_d = V' = 70$ Volt. Temperatur 116,6° C.
Kapazität: 37 cm. Ableitungswiderstand: 45000 Ω.
Ordinaten: Elektrometerausschlag in Teilen.
Abszissen: τ wie in Fig. 2;
$-\tau$ für die Betätigung von Kontakt 2 *vor* Kontakt 1.

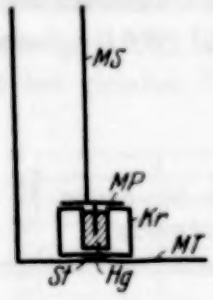
ist. Bei höheren Temperaturen (für Steinsalz über 200°) ist der Abfall der Gegenspannung schon sehr rasch und ein systematischer Fehler wohl nicht zu vermeiden. Aber auch nach unten hin ist der Temperaturbereich genauer Meßbarkeit der wahren Leitfähigkeit $k_w = I_d/(V - P_d)$ begrenzt, weil dann $V - P_d$ sehr klein wird; ein kleiner Fehler in der Bestimmung von P_d hat dann auf k_w einen großen Einfluß. So dürfte bei Steinsalz wohl das Temperaturintervall von 100 bis 200° C die genauesten Werte ergeben. Die Gegenspannung kann hier mit einer Sicherheit von 2 bis 3% ermittelt werden.

§ 4. Abhängigkeit der Gegenspannung von Temperatur und Feldstärke. Zur Untersuchung gelangten elektrolytisch gereinigte**, je 14 Stunden bei einer bestimmten Temperatur getemperte natürliche, sowie aus dem Schmelzfluß gezogene Steinsalzkristalle, ferner zu Vergleichszwecken

* Vgl. auch die Dissertation Beran, welche demnächst in den Wiener Berichten erscheint.

** F. Quittner, ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929.

ein KCl-Schmelzflußkristall. Die Daten der Kristalle sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Kristalle wurden in der abgebildeten Form (Fig. 4) verwendet; als Elektroden dienten Quecksilber bzw. kolloidaler Graphit (de Haën Hydrokollag.). Der Kristall befindet sich in einem mit Batteriestrom beheizten Röhrenofen von großer Wärmekapazität, die Temperatur



MT Metallteller.
MP Metallplättchen.
MS Metallstab.
Kr Kristall.
Hg Hg-Elektrode.
St Stanniol mit Hydrokollag befestigt.

Fig. 4.
Kristallzuführungen.

wurde mittels Fünftelgrad-Thermometers gemessen und konnte auf 0,1 bis 0,2° konstant gehalten werden. Als Spannungsquelle diente für V und V' dieselbe Hochspannungsbatterie bis 1050 Volt.

Tabelle 1.
Daten der verwendeten Kristalle.

Nr.	Kristall	14 Stunden getempert bei	Spez. Dauerleitvermögen bei 111,4° C und 4,1 kV/cm	Schichtdicke mm	Elektrodenfläche mm²	Höhe mm
II	Na Cl, Wieliczka . .	200°	$23 \cdot 10^{-14}$	0,3	19,6	10,0
III	K Cl, Schmelzfluß, einige Monate alt .	300	$0{,}42 \cdot 10^{-14}$	0,3	12,6	10,0
IV	Na Cl, Schmelzfluß etwa 14 Tage nach Herstellung unters.	300	$12{,}1 \cdot 10^{-14}$	0,15	12,6	8,5
IV a	Na Cl, Schmelzfluß, aus gleichem Stück wie IV	300	$5{,}4 \cdot 10^{-14}$	0,3	12,6	8,5
VI	Na Cl, Wieliczka . .	300	$5{,}75 \cdot 10^{-14}$	0,3	12,6	8,0
VIII	Na Cl, Wieliczka . .	200	$4{,}6 \cdot 10^{-14}$	0,3	12,6	10,8
VIII a	Na Cl, Kristall Nr. VIII .	500	$28{,}3 \cdot 10^{-14}$	0,3	12,6	10,8
IX	Na Cl, Bochnia, aus frei aufgewachs. Einkristall* . . .	200	$6{,}35 \cdot 10^{-14}$	0,3	12,6	6,0

* Spaltstück von „Kristall Nr. 1", siehe F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930, Tabelle 1, S. 729.

Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 2. Das Verhältnis P_d/V nimmt in allen Fällen mit zunehmender Feldstärke ab. Eine Ausdehnung der Gegenspannungsmessungen auf höhere Feldstärken war nur durch die verfügbare Batteriespannung beschränkt. Immerhin sind nach der hier benutzten Methode in Steinsalz bereits Gegenspannungen bis über 800 Volt (28000 Volt/cm) sicher zu messen gewesen. Die Ausdehnung der Messungen auf Temperaturen über 300° wird durch den bei 220° C einsetzenden Wärmedurchschlag des Steinsalzes behindert.

Tabelle 2.

Gegenspannung P_d in Prozenten der angelegten Spannung V in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke.

Kristall-Nr.	Temperatur °C	4,1 kV/cm	11,5 kV/cm	23 kV/cm	34 kV/cm
III	149,7	88,5	86,0	82,5	81,0
IV a	110,5	90,0	87,0	83,8	79,5
	143,5	88,0	83,6	77,5	71,3
	190,0	72,5	68,5	59,5	52,6
VI	111,7	86,3	84,0	79,0	72,0
	142,0	84,6	82,3	78,4	70,0
	181,0	80,0	71,5	67,5	64,8
	209,0	60,5	58,5	54,5	46,2
	296,0	18,6	16,1	15,0	13,0
VIII	112,0	90,5	88,0	80,1	78,5
	150,3	83,0	77,5	74,0	69,5
	201,5	75,0	67,0	63,0	58,0
VIII a	114,0	81,5	78,0	75,5	75,0
	130,8	77,3	75,5	74,5	73,5
	153,0	71,2	68,5	66,7	66,1
	181,4	57,5	57,0	54,0	52,8
	203,4	44,2	43,8	41,0	39,0
	221,6	26,5	25,4	25,0	23,8
	262,0	10,0	8,0	6,2	5,3
	291,5	4,5	—	—	—
IX	110,0	83,0	81,0	77,5	74,5

Der Verlauf von P_d mit der Temperatur ist für den Kristall VIIIa in Fig. 5 dargestellt. Für niedrige Temperaturen nähert sich die Kurve, wie zu erwarten, asymptotisch dem Werte 100%, für hohe Temperaturen ist ein asymptotischer Verlauf gegen die Abszissenachse angedeutet; der größte Teil des gemessenen Verlaufs ist konkav gegen die Abszissenachse.

Bemerkenswert ist, daß die Gegenspannungen P_d bei gleichen Temperaturen und Feldstärken desto größer sind, je kleiner die Dauerleitvermögen der Kristalle (Tabelle 1). Ziemlich nahe Übereinstimmung zeigt

die Veränderung von P_d bei den Kristallpaaren IVa und VIII, sowie VI und IX.

Die einzige Vergleichsmöglichkeit mit den vorliegenden Ergebnissen liefern die von Goldhammer aus Einsatzstrommessungen errechneten P_d-Werte eines NaCl-Schmelzflußkristalls. Nach den von Goldhammer gegebenen Daten errechnet sich für seinen Kristall Nr. 4 bei 4,1 kV/cm und 185° C etwa $k_d = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$; der hier untersuchte Schmelzflußkristall Nr. IVa ergibt bei gleicher Temperatur und Feldstärke $k_d = 2{,}16 \cdot 10^{-11}$.

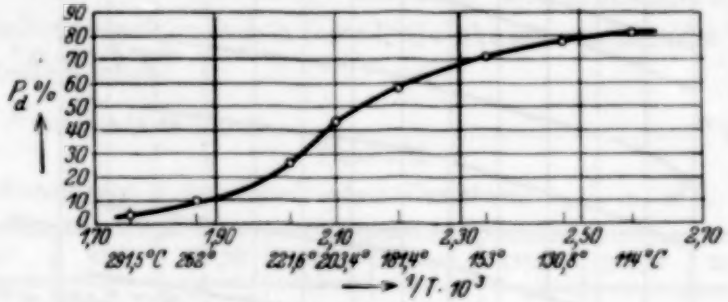


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Gegenspannung. Kristall VIII a. Feldstärke 4 kV/cm.

Auf Grund des qualitativ bekannten Einflusses der Vorgeschichte solcher Kristalle auf ihr Leitvermögen* war für Goldhammers Kristall tatsächlich ein kleineres Leitvermögen zu erwarten gewesen als für den hier untersuchten Kristall — und damit *größere* Gegenspannungswerte. Die Kleinheit der von Goldhammer errechneten Gegenspannungswerte** könnte mit Verschiedenheiten des Reinheitsgrades und der anfänglichen mechanischen Gitterstörungen der Kristalle zusammenhängen***; da seine Meßmethode eine Zeitdauer von 0,11 sec beanspruchte, könnte andererseits während dieser Zeit ein erheblicher Teil des Einsatzstromes bereits abgeklungen sein und damit die systematische Abweichung der P_d-Werte aufklären.

§ 5. Abhängigkeit des Dauerleitvermögens von Temperatur und Feldstärke. Um aus den vorstehenden Messungsergebnissen das „wahre" Leitvermögen k_w ableiten zu können, bedarf es noch der Kenntnis des Dauerleitvermögens k_d

* F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929; A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **57**, 173, 1929.

** Kristall Nr. 4 bei 4,1 kV/cm und 185° C: $P_d/V = 6{,}5\%$ gegenüber 74% an Kristall Nr. IVa! Vgl. a. a. O., Fig. 8 und Tabelle 1 und 2.

*** Es ist immerhin bemerkenswert, daß die Goldhammersche P_d-Kurve gegen die Temperaturachse konvex verläuft (auch nach Umrechnung auf den $1/T$-Maßstab unserer Fig. 5), was bei den hier erhaltenen P_d-Kurven gerade nur im Bereich der Goldhammerschen P_d-Werte zutrifft.

der untersuchten Kristalle bei denselben Temperaturen und Feldstärken, bei denen die Gegenspannungsmessungen angestellt wurden (vgl. die Ergebnisse in Tabelle 5). Die Dauerleitvermögen wurden aber auch noch für wesentlich höhere Feldstärken bestimmt, um die bereits oben (§ 1) erwähnte Folgerung aus den Joffé schen Vorstellungen zu prüfen, wonach das wahre

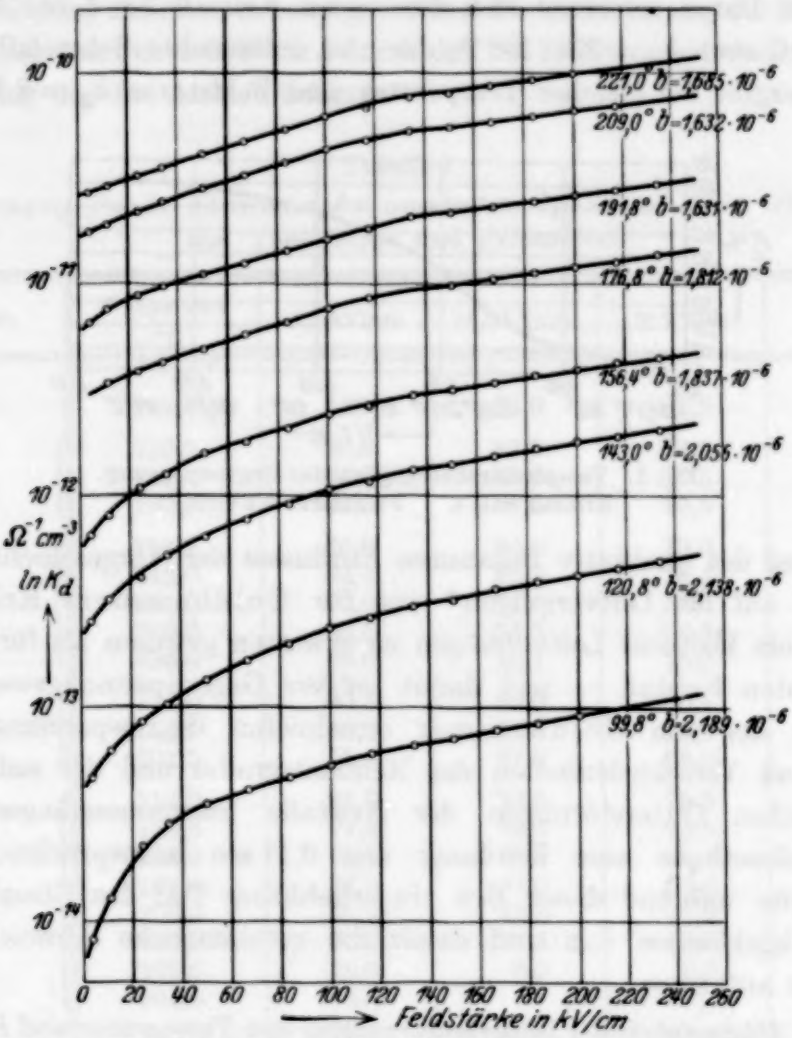


Fig. 6. Feldstärkenabhängigkeit des spezifischen Dauerleitvermögens bei verschiedenen Temperaturen. Kristall II.

Leitvermögen einen oberen Grenzwert des Dauerleitvermögens für hohe Feldstärken darstellen müßte.

Als Spannungsquelle für die Versuche bei hohen Feldern diente die Gleichstrom-Hochspannungsmaschine des hiesigen Instituts; die Messung der Ströme von 10^{-13} bis 10^{-9} Amp. erfolgte durch ein Röhrengalvanometer (Bestandteil eines Siemens-Röntgendosismessers), die größeren Ströme wurden durch ein Spiegelgalvanometer mit entsprechenden Shunts gemessen.

Ergebnisse der Dauerleitfähigkeitsmessungen bei höheren Feldstärken und Temperaturen zeigt Fig. 6. Bis zu 220° C stimmt die erhaltene Kurvenform mit der bei 90° C schon früher gefundenen* überein: während bei kleinen Feldern der Anstieg stärker ist, läßt sich über 100000 Volt/cm die Kurve durch die Poolesche Formel (3) $\log k_d = a + b \cdot \mathfrak{E}$ wiedergeben. Die Abweichungen von diesem Gesetz liegen bis zu 200000 Volt/cm vollständig innerhalb der Meßgenauigkeit, an den Kristallen IV und VIIIa wurde dasselbe bis 300000 Volt/cm festgestellt; von einer Annäherung an einen Grenzwert ist keinerlei Anzeichen bemerkbar. Die Konstante b („Neigung" der Pooleschen logarithmischen Geraden) sinkt mit wachsender Temperatur, wie es Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

Konstanten b der Pooleschen Beziehung $k_d = a \cdot e^{b\mathfrak{E}}$.

Temperatur	99,8°	120,8°	143,0°	156,4°	176,8°	191,8°	209,0°	221,3°
Kristall II, $b \cdot 10^6$	2,1896	2,1388	2,0561	1,8376	1,8128	1,6313	1,6324	1,6851

Temperatur	114,0°	130,8°	154,0°	181.4°
Kristall VIIIa, $b \cdot 10^6$	2,4788	2,4359	2,4104	2,3736

Die hier erstmalig bei Temperaturen um 200° C bestimmte Leitfähigkeitszunahme beträgt im Feldstärkenbereich bis 200000 Volt/cm mehrere hundert Prozent. W. Jost** hat vor einiger Zeit Leitfähigkeitsmessungen an AgJ und AgCl bei 200° C bis zu Feldstärken von 8 Volt/cm durchgeführt und innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 10% Feldstärkenunabhängigkeit erhalten. Daß dieser Befund nichts besagt, zeigt die Betrachtung von Fig. 6: selbst wenn die genannten gutleitenden Silbersalze eine ebenso große Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens besäßen wie Steinsalz, so wären bis 8 Volt/cm nur Leitfähigkeitszunahmen von wenigen Zehnteln Prozent zu erwarten, die bei Josts geringer Meßgenauigkeit natürlich unmerklich wären.

Die *Temperaturabhängigkeit der Leitvermögen gleicher Feldstärke* ist auch bis zu 200000 Volt/cm durch die van 't Hoffsche Beziehung

* F. Quittner, ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929.
** W. Jost, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 210, 1929.

$k_d = A \cdot e^{-B/T}$ bestimmt*; die Konstante B („Abtrennungsarbeit" der Leitungsionen) ist bei hohen Spannungen kleiner wie bei niederen, wie es

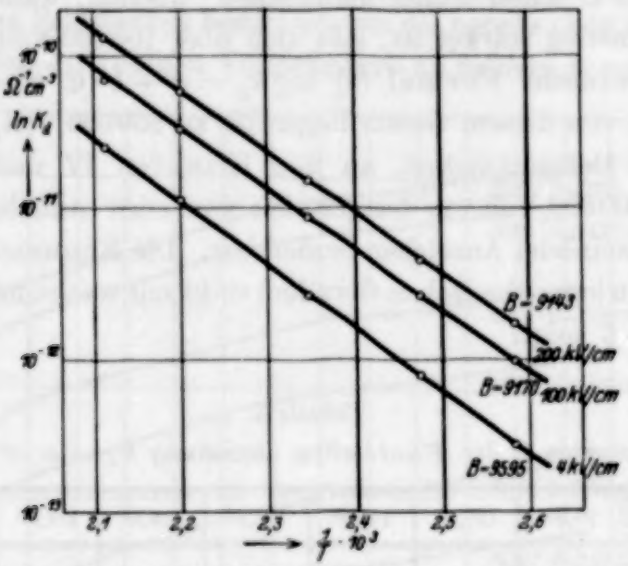


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Dauerleitvermögens bei verschiedenen Feldstärken: $\ln k_d = A - B/T$. Kristall VIIIa.

bei Glas schon früher** gefunden worden ist. Die Fig. 7 zeigt diese Abhängigkeit von B am Kristall VIIIa, ebenso Tabelle 4.

Tabelle 4.

Konstanten B der van't Hoffschen Beziehung $k_d = A \cdot e^{-B/T}$ für verschiedene Feldstärken.

Kristall	Feldstärke		
	4 kV/cm	100 kV/cm	200 kV/cm
II	12 792	11 691	10 847
III	12 793	11 792	—
VIII a	9 595	9 170	9 143

§ 6. Das wahre Ionenleitvermögen des Steinsalzes. Aus den Werten des Dauerstromes I_d und der Gegenspannung P_d, deren Messung, wie beschrieben, am selben Objekt und bei festgehaltener Temperatur vor sich geht, kann man nun die Abhängigkeit des wahren Leitvermögens $k_w = I_d/(V - P_d)$

* Es handelt sich hierbei und im folgenden ausschließlich um das erste Glied der bekannten Leitfähigkeitsformel vieler fester Ionenleiter:

$$k = A_I \cdot e^{-E_I/kT} + A_{II} \cdot e^{-E_{II}/kT},$$

da das zweite Glied im Temperaturbereich der vorliegenden Messungen noch unmerklich klein ist.

** H. H. Poole, Phil. Mag. **34**, 195, 1917 (vgl. hierzu A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927, § 10); H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926.

von Feldstärke und Temperatur errechnen. Die aus den P_d-Werten der Tabelle 2 und den Strommessungen abgeleiteten Ergebnisse gibt Tabelle 5. Übereinstimmend zeigen alle Messungen einen *Anstieg des wahren Leitvermögens mit der Feldstärke*, wie es Fig. 8 am Kristall VIIIa für verschiedene Temperaturstufen graphisch illustriert. Daß dies so sein muß, zeigt schon eine Gegenüberstellung der in § 5 wiedergegebenen Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens mit den Relativsätzen der Gegenspannung. Denn wie erwähnt, folgt aus der Joffé-schen Annahme einer konstanten wahren Leitfähigkeit, daß diese eine obere Grenze für die Dauerleitfähigkeit sein müßte.

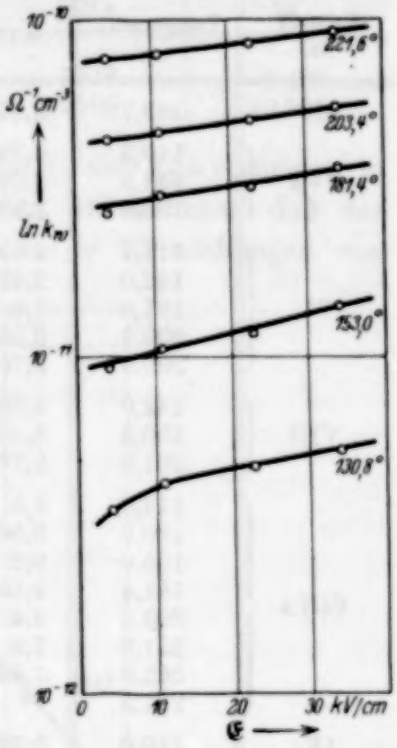


Fig. 8. Feldstärkenabhängigkeit des wahren spezifischen Leitvermögens bei verschiedenen Temperaturen. Kristall VIIIa.

In Fig. 9 sind die am Kristall VIIIa gemessenen Werte des Dauerleitvermögens und der wahren Leitfähigkeit für die gleiche Temperatur eingetragen. Nach den Werten bei niederen Feldstärken beurteilt, dürfte das Dauerleitvermögen nach Joffé höchstens auf das Dreifache ansteigen; schon bei 200000 Volt/cm beträgt aber die Leitfähigkeit das Sechsfache, ohne Anzeichen eines Sattwertes zu zeigen.

Dasselbe ließe sich übrigens schon aus den P_d-Werten Goldhammers folgern; danach (Fig. 8, a. a. O.) wäre bei ähnlicher Temperatur und Feldstärke wie in Fig. 9 der Anteil der Gegenspannung nur 25%, der Grenzwert

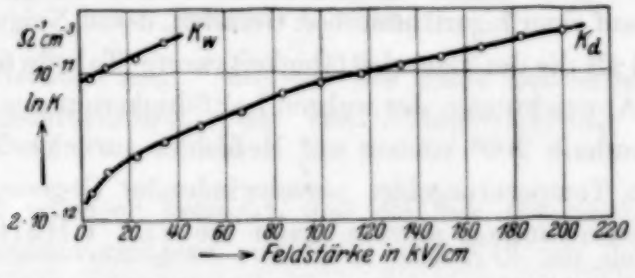


Fig. 9. Feldstärkenabhängigkeit der wahren Leitfähigkeit und des Dauerleitvermögens. Kristall VIIIa. Temperatur 153,0 C.

der möglichen Leitfähigkeitssteigerung läge also nur etwa ein Drittel höher als der bei tiefen Temperaturen gemessene. Daß Goldhammer nicht

Tabelle 5.
Wahre Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke.

Kristall Nr.	Temperatur °C	4,1 kV/cm	11,5 kV/cm	23 kV/cm	34 kV/cm
III	149,7	$3{,}83 \cdot 10^{-14}$	$4{,}07 \cdot 10^{-14}$	$4.44 \cdot 10^{-14}$	$4{,}67 \cdot 10^{-14}$
IV a	110,5	$4{,}24 \cdot 10^{-13}$	$5{,}02 \cdot 10^{-13}$	$5{,}32 \cdot 10^{-13}$	$5{,}49 \cdot 10^{-13}$
	143,5	$5{,}66 \cdot 10^{-12}$	$6{,}2 \cdot 10^{-12}$	$6{,}68 \cdot 10^{-12}$	$7{,}6 \cdot 10^{-12}$
	190,0	$1{,}14 \cdot 10^{-10}$	$1{,}39 \cdot 10^{-10}$	$1{,}62 \cdot 10^{-10}$	$1{,}94 \cdot 10^{-10}$
VI	111,7	$3{,}62 \cdot 10^{-13}$	$3{,}95 \cdot 10^{-13}$	$4{,}71 \cdot 10^{-13}$	$5{,}39 \cdot 10^{-13}$
	142,0	$2{,}42 \cdot 10^{-12}$	$2{,}90 \cdot 10^{-12}$	$3{,}09 \cdot 10^{-12}$	$3{,}70 \cdot 10^{-12}$
	181,0	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$1{,}70 \cdot 10^{-11}$	$1{,}87 \cdot 10^{-11}$	$2{,}09 \cdot 10^{-11}$
	209,0	$3{,}55 \cdot 10^{-10}$	$4{,}02 \cdot 10^{-10}$	$4{,}68 \cdot 10^{-10}$	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$
	296,0	$3{,}70 \cdot 10^{-9}$	$3{,}87 \cdot 10^{-9}$	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$	$5{,}38 \cdot 10^{-9}$
VIII	112,0	$4{,}52 \cdot 10^{-13}$	$5{,}04 \cdot 10^{-13}$	$5{,}9 \cdot 10^{-13}$	$6{,}6 \cdot 10^{-13}$
	150,3	$3{,}45 \cdot 10^{-12}$	$3{,}97 \cdot 10^{-12}$	$5{,}03 \cdot 10^{-12}$	$6{,}2 \cdot 10^{-12}$
	201,5	$2{,}77 \cdot 10^{-11}$	$3{,}05 \cdot 10^{-11}$	$3{,}77 \cdot 10^{-11}$	$4{,}02 \cdot 10^{-11}$
VIII a	114,0	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}66 \cdot 10^{-12}$	$1{,}71 \cdot 10^{-12}$	$1{,}96 \cdot 10^{-12}$
	130,8	$3{,}50 \cdot 10^{-12}$	$4{,}2 \cdot 10^{-12}$	$4{,}72 \cdot 10^{-12}$	$5{,}15 \cdot 10^{-12}$
	153,0	$9{,}2 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}19 \cdot 10^{-11}$	$1{,}40 \cdot 10^{-11}$
	181,4	$2{,}15 \cdot 10^{-11}$	$3{,}01 \cdot 10^{-11}$	$3{,}20 \cdot 10^{-11}$	$3{,}58 \cdot 10^{-11}$
	203,4	$4{,}4 \cdot 10^{-11}$	$4{,}65 \cdot 10^{-11}$	$5{,}0 \cdot 10^{-11}$	$5{,}22 \cdot 10^{-11}$
	221,6	$7{,}8 \cdot 10^{-11}$	$7{,}95 \cdot 10^{-11}$	$8{,}5 \cdot 10^{-11}$	$9{,}2 \cdot 10^{-11}$
	262,0	$2{,}88 \cdot 10^{-10}$	$3{,}52 \cdot 10^{-10}$	$4{,}4 \cdot 10^{-10}$	$5{,}08 \cdot 10^{-10}$
	291,5	*	—	—	—
IX	110,0	$3{,}27 \cdot 10^{-13}$	$4{,}72 \cdot 10^{-13}$	$5{,}38 \cdot 10^{-13}$	$5{,}98 \cdot 10^{-13}$

* Hier setzte Wärmedurchschlag ein, wodurch eine Fortsetzung der Messungen unmöglich wurde.

merkliche Leitfähigkeitssteigerungen beobachten konnte, muß wohl auf das kleine untersuchte Feldstärkeintervall zurückzuführen sein†.

Wie nicht anders zu erwarten, folgt auch das wahre Leitvermögen dem van 't Hoffschen Gesetz. In Fig. 10 ist diese Beziehung am wahren und am Dauerleitvermögen illustriert. Innerhalb des Temperaturbereichs guter Meßbarkeit (100 bis 200° C) liegen die Meßpunkte der wahren Leitfähigkeit gut auf einer logarithmischen Geraden, deren Neigung aber wesentlich kleiner ist als die der Dauerleitfähigkeitswerte (Tabelle 6). Die in Fig. 10 ersichtlichen Abweichungen der wahren Leitfähigkeiten von der van 't Hoff-Beziehung oberhalb 200° können auf Meßfehler zurückzuführen sein. Da k_w und k_d im Temperaturgebiet verschwindender Gegenspannungen miteinander übereinstimmen müssen, kann die van 't Hoffsche Beziehung

† Wie Herr Goldhammer uns brieflich mitzuteilen die Freundlichkeit hatte, sind tatsächlich auch bei seinen Messungen der Einsatzströme Anzeichen für systematische Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in der Richtung einer Leitfähigkeitszunahme bei höheren Spannungen gefunden worden, was auch schon aus Fig. 7 seiner erwähnten Arbeit hervorgeht.

Tabelle 6.
Konstanten B der Beziehungen $k_w = A_w \cdot e^{-B_w/T}$ *und* $k_d = A_d \cdot e^{-B_d/T}$.

Kristall Nr.	VI	VIII	VIII a	IX
B_w	9 556	8 578	7513	8 439
B_d	10 490	11 274	9595	10 395

bis zu solchen Temperaturen nur für eines der beiden Leitvermögen in Strenge erfüllt sein; es erscheint naheliegender, anzunehmen, daß das Dauerleitvermögen bei höheren Temperaturen reelle Abweichungen von

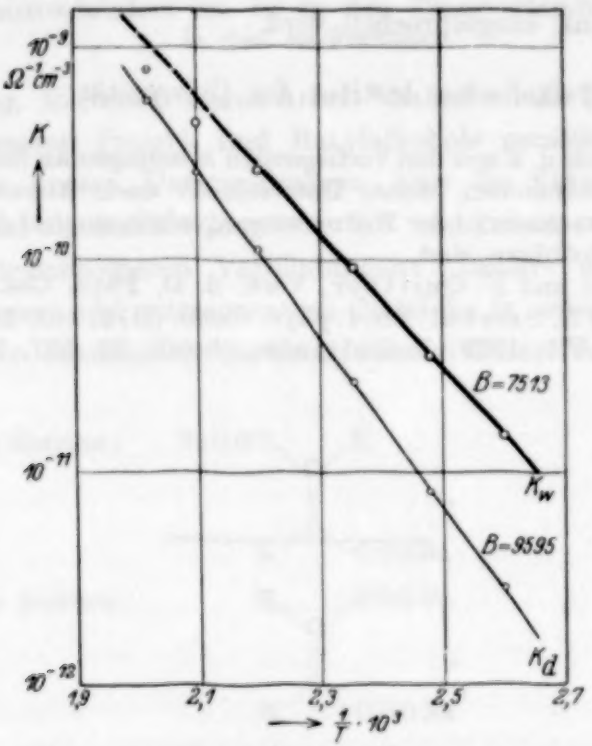


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der wahren Leitfähigkeit und des Dauerleitvermögens. Kristall VIII a, Feldstärke 4,1 kV/cm.

der van 't Hoff-Geraden zeigt* und *nur das wahre* Leitvermögen im betrachteten Temperaturintervall der van 't Hoff-Gleichung vollkommen genügt.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die hier untersuchte Zunahme des wahren Ionenleitvermögens von NaCl und KCl mit der Feldstärke nach der Temperaturlage der Messungen ausschließlich dem Lockerionen-

* Andeutungen dafür finden sich bei D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1925, Fig. 9, welche aber an dem von uns untersuchten Kristallmaterial nicht gefunden werden konnten.

anteil der Elektrizitätsleitung im Sinne von Smekal angehört*. Das Bestehen einer derartigen Feldstärkenabhängigkeit sowie das Zurücktreten des Prozentanteils der Gegenspannungen mit wachsender Feldstärke ist von A. Smekal aus der Lockerstellentheorie der Realkristalle gefolgert worden, wogegen es am idealen Ionenkristall unverständlich bleibt.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen der von Herrn Prof. Smekal angeregten Leitfähigkeitsuntersuchungen an Ionenkristallen** entstanden. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Herrn Prof. Smekal einen Teil der benötigten Apparate zur Verfügung gestellt, wofür nochmals der wärmste Dank ausgesprochen wird.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

---

* Dies ist auch u. a. aus den vorliegenden Messungen an den Kristallen VIII und VIIIa zu entnehmen, deren Unterschiede nach Ausweis der Tabelle 1 lediglich auf Unterschiede in der Wärmevergangenheit ein und desselben Kristallmaterials zurückzuführen sind.

** A. Smekal und F. Quittner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928; F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929; A. Smekal, ZS. f. Phys. **56**, 579, 1929; F. Quittner, ebenda **56**, 597, 1929.

Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. II.

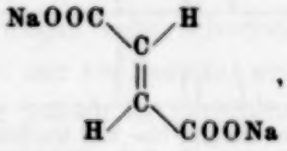
Von **B. Trumpy** in Nidaros (Trondhjem).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juli 1930.)

Die Resultate einer Untersuchung der Ramanfrequenzen einiger cis- und transisomeren Verbindungen werden mitgeteilt. Die Natriumsalze der Fumar- und Maleinsäure und der Mesacon- und Citraconsäure wurden in wässerigen Lösungen untersucht. Einige charakteristische innere Frequenzen sind den beiden Isomerieformen gemeinsam, andere Linien sind aber nur in einer der Formen vorhanden. Die allen diesen Säuren gemeinsame Frequenz um 1650 cm^{-1}, die wohl der Bindung C=O zuzuschreiben ist, ist in den Transverbindungen stärker als in den cis-Formen.

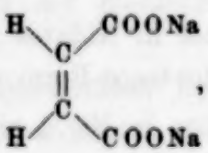
1. Einleitung. In einer früheren Arbeit* haben wir die Ramanfrequenzen der strukturisomeren Propyl- und Butylalkohole gemessen. Wir setzen in dieser Arbeit unsere Untersuchungen über die Verbindung zwischen Ramaneffekt und chemischer Isomerie fort und haben zu diesem Zwecke die cis- und transisomeren Verbindungen: fumar- und maleinsaures Natrium, mesacon- und citraconsaures Natrium in wässerigen Lösungen untersucht. Die chemischen Strukturformeln dieser Verbindungen sind die folgenden:

Fumarsaures Natrium:



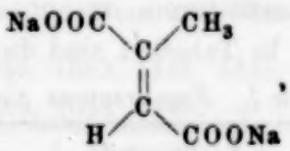
,

Maleinsaures Natrium:



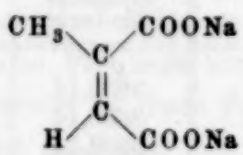
,

Mesaconsaures Natrium:



,

Citraconsaures Natrium:



Kürzlich haben Bonino und Brüll die beiden Formen des Dichloräthylens untersucht**.

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **62**, 806, 1930.

** G. B. Bonino und L. Brüll, ZS. f. Phys. **58**, 194, 1929.

2. Experimentelles. Die Apparatur ist in einer früheren Arbeit beschrieben*. Die Natriumsalze der Fumar- und Mesaconsäure sind in Wasser nur schlecht löslich. Es wurde mit Lösungen von 15% gearbeitet, und die Expositionszeiten waren unter diesen nicht günstigen Verhältnissen ziemlich lang (ungefähr 60 Stunden). Auch waren einige der Linien sehr schwach und konnten nur von der stärksten Quecksilberlinie meßbar angeregt werden. Da die Möglichkeit vorhanden war, daß die cis-Form wegen der dauernd starken Belichtung in die trans-Form umgewandelt werden konnte, wurden stets nach der Exposition die Lösungen untersucht. Eine Umwandlung war nicht nachweisbar. Die Fumar- und Maleinsäure wurden von der Firma Merck geliefert. Die Mesacon- und Citraconsäure wurden in freundlichster Weise von dem Institut für organische Chemie

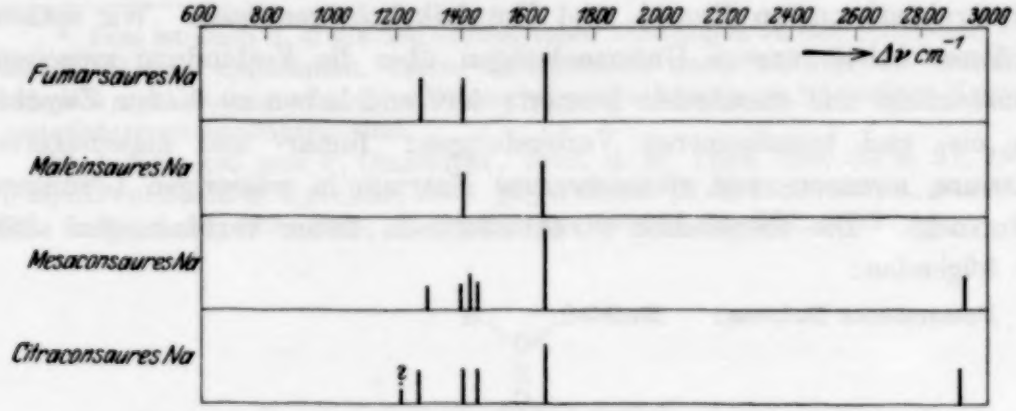


Fig. 1. Ramanspektren einiger cis- und transisomeren Verbindungen.

der Technischen Hochschule in Nidaros überlassen. Die Säuren wurden wegen der Nichtlösbarkeit der trans-Formen in die Natriumsalze übergeführt.

3. Resultate. Wir geben in Fig. 1 eine schematische Darstellung der Ramanfrequenzen des fumarsauren, maleinsauren, mesaconsauren und citraconsauren Natriums. In Tabelle 1 sind die Resultate der Auswertung

Tabelle 1. Fumarsaures Natrium.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm−1
3829	3650,14	1279
3848	3650,14	1410
3885	3650,14	1656
4267	4046,8	1275
4291	4046,8	1406
4616	4358,3	1278
4643	4358,3	1405
4698	4358,3	1657

* B. Trumpy, l. c.

der Platte 2 zusammengestellt. In der ersten Spalte findet man die Wellenlängen der Ramanlinien, in der zweiten die erregende Quecksilberlinie, in der dritten die Ramanfrequenzen in cm^{-1}.

Die wichtigsten Ramanfrequenzen des fumarsauren Natriums sind:

$$1277,\ 1407,\ 1656\ cm^{-1}.$$

In der Lösung des maleinsauren Natriums wurden die Frequenzen

$$1405 \text{ und } 1646\ cm^{-1}$$

beobachtet.

Zwei Frequenzen sind also diesen beiden isomeren Verbindungen gemeinsam, während die Frequenz um $1277\ cm^{-1}$ bei der cis-Form fehlt.

Hinsichtlich der Intensitäten ist zu bemerken, daß die Frequenz um 1650 die stärkste ist und auch in der trans-Form etwas intensiver zu sein scheint als in der cis-Form. Die Frequenz um 1400 ist in den beiden Formen im Verhältnis zu den Wasserbanden von derselben Intensität und nur wenig schwächer als die Frequenz 1650. Die Frequenz 1277, die nur in der trans-Form beobachtet wurde, ist von derselben Intensität wie diejenige der Frequenz 1407 dieser Form.

Quantitative Messungen der Intensitäten sind bei den Ramanspektren auch durch Photometrierungen sehr schwierig. Die oben angeführten Intensitätsverhältnisse sind nur als Resultat einer subjektiven Abschätzung zu betrachten. Sie haben jedoch in Verbindung mit den Resultaten der Beobachtungen der Frequenzen des mesaconsauren und citraconsauren Natriums ein gewisses Interesse.

In der Fig. 1 sind die abgeschätzten Intensitäten durch die Länge der Linien dargestellt. Wir geben unten die beobachteten Frequenzen in den Lösungen von mesaconsaurem und citraconsaurem Natrium wieder.

Mesaconsaures Na: 2930, 1652, 1447, 1425, 1398, 1294, — , —,
Citraconsaures Na: 2916, 1653, 1449, — , 1401, — , 1267, 1210?

Die abgeschätzten Intensitätsverhältnisse gehen aus der Fig. 1 klar hervor. So ist die gemeinsame Frequenz um $1650\ cm^{-1}$ unbedingt von der größten Intensität, und weiter ist diese Frequenz bei der trans-Form merkbar intensiver als bei der cis-Form.

4. Diskussion. Gemeinsam für alle die untersuchten Verbindungen ist die sehr intensive Frequenz um $1650\ cm^{-1}$ und weiter die Frequenz um $1400\ cm^{-1}$. Diese Frequenzen sind offenbar als innere Frequenzen zu betrachten, und was speziell die Frequenz 1650 betrifft, dürfen wir infolge

früherer Messungen von Dadieu und Kohlrausch* und anderen diese Frequenz der Bindung C=O der Säurengruppe zuschreiben.

Die relativ große Intensität dieser Frequenz ist wohl auf die Unsymmetrie der Schwingung zurückzuführen, und bemerkenswert ist es, daß diese Frequenz bei den beiden trans-Verbindungen stärker vorhanden ist als bei den cis-Verbindungen.

Bei den Lösungen des mesacon- und citraconsauren Natriums gibt es auch andere innere Schwingungen, die nicht in den Lösungen des fumar- und maleinsauren Natriums vorhanden sind. Es sind die folgenden Frequenzen: 1447 cm^{-1} und 2900 cm^{-1}. Diese beiden Frequenzen sind wohl als innere Frequenzen der zugefügten CH_3-Gruppe zu betrachten. So ist die Frequenz um 1447 cm^{-1} von Dadieu und Kohlrausch dem Verbindungstyp $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$ und die Frequenz 2900 dem Verbindungstyp $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C$ zugeschrieben worden. Wir haben in der früher zitierten Arbeit** einige Bemerkungen hierzu gemacht. Die letzten Frequenzen liegen jedoch in den beiden isomeren Verbindungen etwas gegeneinander verschoben, eine Tatsache, die wohl auf die verschiedene Bindungsweise der Gruppe CH_3 in der cis- und in der trans-Form zurückzuführen ist.

Es scheint schwierig zu sein, die übrigen sowohl gemeinsamen als nicht gemeinsamen Schwingungen einzelnen Atomgruppierungen zuzuschreiben. Wir können vorläufig wenigstens feststellen, daß die Ramanspektren der hier untersuchten cis- und trans-Formen deutlich verschieden erscheinen.

Diese Arbeit ist durch eine Unterstützung vom „Fridtjof Nansens-Fond" wesentlich gefördert worden, wofür wir der Leitung dieser Stiftung herzlich danken möchten.

Nidaros, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1930.

---

* A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 251, 1930.

** B. Trumpy, l. c.

Der Niedervoltbogen.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Eindhoven (Holland).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1930.)

Zwei Theorien des Niedervoltbogens werden besprochen, und zwar die Theorie von Holst und Oosterhuis und die von Compton und Eckart. Diese letztere wurde etwas erweitert und als die wahrscheinlichste Erklärung des Niedervoltbogens betrachtet. Die Erweiterung besteht in der Annahme einer Energieübertragung von schnellen auf langsame Elektronen; diese Wechselwirkung zwischen Elektronen wird bei großer Elektronenkonzentration (größer als 10^{12}) häufig auftreten müssen. Sodann wurde das Spektrum des Ar-Niedervoltbogens besprochen. An Ar- und Ne-Niedervoltbogen wurden Sondenmessungen vorgenommen, wobei ein Potentialmaximum von ungefähr 11,4 Volt (in bezug auf die Spannung der Kathode) bei Ar und 18,5 Volt bei Ne gefunden wurde, entsprechend der Anregungsspannung der 1 s-Niveaus bei Ar (11,7 Volt) und der 2 p-Niveaus bei Ne (18,5 Volt). Die höchste Elektronenkonzentration beträgt ungefähr $2 \cdot 10^{12}$ Elektronen/cm^3. Die Sondentheorie von Langmuir und Mott-Smith wird erweitert. Mit der Formel (3) in § 5 kann man aus der Sondencharakteristik durch zweimaliges Differenzieren die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen finden.

§ 1. Einleitung. Ein Niedervoltbogen ist eine Gasentladung mit glühender Kathode, wobei die Spannung zwischen Kathode und Anode kleiner ist als die Anregungsspannung der Gasatome*. Holst und Oosterhuis** fanden 1924, daß die Spannung des Niedervoltbogens konstant sein kann, d. h. es kann ein nichtoszillierender Niedervoltbogen bestehen. In dieser Arbeit will ich mich auf den nichtoszillierenden Niedervoltbogen beschränken. Nach Holst und Oosterhuis ist der folgende Vorgang für das Bestehen des Niedervoltbogens wesentlich: Ein positives Ion rekombiniert sich mit einem Elektron, jedoch ohne Strahlungsemission, wobei die frei werdende Energie sich auf ein anderes Elektron überträgt. Dies Elektron kann nun ein Gasatom ionisieren. In § 2 werde ich die Theorie von Holst und Oosterhuis in eine Formel bringen. Daraus ergibt sich, daß die Zahl nichtstrahlender Rekombinationen zu gering ist, um das Bestehen des Niedervoltbogens genügend zu erklären.

1925 haben Compton und Eckart*** eine andere Erklärung für den Niedervoltbogen gegeben. Sie nehmen an, daß das Potential des Raumes zwischen den Elektroden nicht zwischen dem Potential der Anode und dem der Kathode liegt, sondern daß eine so starke positive Raumladung

* Andere Autoren nennen diese Entladung einen abnormen Niedervoltbogen.
** G. Holst und E. Oosterhuis, Physica **4**, 42, 1924.
*** K. T. Compton und C. Eckart, Phys. Rev. **25**, 139, 1925.

auftritt, daß das Potential ein Maximum hat. Der größte Potentialunterschied zwischen dem Raum und der Kathode ist ungefähr gleich der Anregungsspannung des Gases. Bei dem Potentialmaximum werden Atome angeregt, die dann wieder von anderen Elektronen ionisiert werden können.

Die Theorie von Compton und Eckart wies jedoch einen schwierigen Punkt auf. Die Elektronen, die im Potentialmaximum ein Atom angeregt haben, haben nicht mehr genug Energie, um das abbremsende Feld zu durchdringen und so zur Anode zu gelangen. Diese Elektronen müssen also auf die eine oder andere Weise Energie aufnehmen. In § 3 werden einige Möglichkeiten besprochen, wie das geschehen kann; sodann wird dargelegt, daß die langsamen Elektronen aller Wahrscheinlichkeit nach Energie von den raschen Elektronen übernehmen. Dieser schwierige Punkt der Theorie ist also überwunden. Obwohl die Zahl der Möglichkeiten zur Erklärung des Niedervoltbogens hiermit keinesfalls erschöpft ist, scheinen doch die meisten anderen vorgebrachten Erklärungen nicht mehr in Frage zu kommen.

In § 4 wird ein Versuch besprochen, der als Erläuterung der Theorie von Compton und Eckart dienen kann. Zugleich wird hier das Spektrum des Niedervoltbogens und vor allem das Auftreten der blauen Ar-Linien bei niedriger Brennspannung besprochen, wobei man eine Intensitätsanomalie in diesen Linien findet.

§§ 5 und 6 behandeln die Sondenmessungen im Niedervoltbogen, die die Theorie von Compton und Eckart bestätigen. Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Elektronen im Niedervoltbogen bisweilen keine Maxwellsche Verteilung haben.

Nun sind aber die Formeln für die Sondencharakteristik von Langmuir und Mott-Smith* unter der Voraussetzung aufgestellt worden, daß die Elektronen eine Maxwellsche Verteilung haben. Darum habe ich diese Formeln entsprechend erweitert, so daß nun aus der gemessenen Sondencharakteristik die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen berechnet werden kann.

§ 2. Nach Holst und Oosterhuis** spielen sich im Niedervoltbogen hauptsächlich folgende Vorgänge ab. Um die glühende Kathode befindet sich eine Elektronenwolke. Gerät nun ein positives Ion in diese Wolke, so wird es neutralisiert, die frei werdende Energie jedoch nicht als Strahlung emittiert, sondern auf ein anderes Elektron übertragen. Dies Elektron

* I. Langmuir und H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**, 449, 538, 616, 762, 810, 1924.

** G. Holst und E. Oosterhuis, Physica **4**, 42, 1924.

wird nun seinerseits wieder ein Gasatom ionisieren; der Niedervoltbogen kann also bei beliebig niedriger Spannung bestehen bleiben. Es gehen jedoch stets einige positive Ionen auf sonstige Weise verloren, die durch einen etwas anderen Vorgang ersetzt werden müssen, z. B. durch Rekombination eines Ions mit einem Elektron, wobei die Energie an zwei Elektronen abgetreten wird, oder durch Rekombination eines Ions, wobei ein metastabiles Atom entsteht. Auf diese Vorgänge will ich aber nicht näher eingehen. Man kann die Zahl nichtstrahlender Rekombinationen von positiven Ionen, wobei normale Atome entstehen, einfach berechnen unter Anwendung einer von Fowler angegebenen Formel. In einem Raume, in dem sich im Kubikzentimeter C_i Ionen und C_e Elektronen in Maxwellscher Verteilung mit einer mittleren Energie eV_T befinden, beträgt die Anzahl nichtstrahlender Rekombinationen für 1 cm³ in der Sekunde, wobei normale Atome entstehen*:

$$R = C_i C_e^2 \frac{h^3}{\pi^2 m^2 e} \frac{q}{\sigma} \sigma_a C \frac{2 V_T + \frac{3}{2} V_i}{V_T V_i}. \qquad (1)$$

h ist die Konstante von Planck, m und e bedeuten Masse bzw. Ladung des Elektrons, q ist das statistische Gewicht des Atoms gegenüber dem positiven Ion, σ die Symmetriezahl des Atoms, σ_a der Querschnitt des Atoms für ein Elektron, V_i die Ionisierungsspannung des Gases und $C\frac{V - V_i}{V_i}$ gibt die Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Zusammenstoß

---

* Bei der Ableitung und Benennung der Formel werde ich mich ganz an Fowler (Phil. Mag. **47**, 257, 1924) anschließen. Hat man C_e Elektronen/cm³ in Maxwellscher Verteilung $\mu(E)\,dE$, worin E die Energie eines Elektrons ist, so beträgt die Zahl nichtstrahlender Rekombinationen für 1 cm³ in der Sekunde:

$$R = C_i \int_0^\infty \mu(\zeta) \sqrt{\frac{2\zeta}{m}}\, d\zeta \int_0^\infty \mu(\xi) \sqrt{\frac{2\xi}{m}}\, S_2^1(\zeta, \xi)\, d\xi.$$

Wendet man nun die Formel (B), S. 270 bei Fowler an:

$$(\varepsilon_0 + \alpha) \int_0^\alpha S_1^2(\eta, \varepsilon_0 + \alpha)\, d\eta = \frac{8\pi m \sigma}{q h^3} \int_0^\alpha \eta(\alpha - \eta)\, S_2^1(\eta, \alpha - \eta)\, d\eta$$

und berücksichtigt, daß

$$\int_0^\alpha S_1^2(\eta, \varepsilon_0 + \alpha)\, d\eta = \sigma_a C \frac{\alpha}{\varepsilon_0}$$

ist, so erhält man Formel (1) des Textes.

des Elektrons mit der Energie eV mit einem Gasatom an* (vorausgesetzt wird $V < 2\,V_i$).

Um den Wert von R numerisch zu berechnen, wählen wir als Beispiel einen Niedervoltbogen in Neon mit $\sigma_a = 4{,}2 \cdot 10^{-16}$, $C = 0{,}065$, $V_i = 21{,}5/300$. Nehmen wir $V_T = 0{,}1/300$, $\frac{q}{\sigma} = 1$ und $C_e = 2 \cdot 10^{12}$**, so erhält man:

$$R = C_i\, 3 \cdot 10^{-5}.$$

Nun können wir auch berechnen, wie groß R mindestens sein muß, um den Niedervoltbogen mit diesem Vorgang erklären zu können. Wir schätzen die Zeit, die ein positives Ion für seinen Weg zur Kathode braucht, vom Zeitpunkt seines Entstehens an gerechnet. Aus der Beweglichkeit der positiven Ionen finden wir, daß diese Zeit 10^{-3} bis 10^{-4} sec beträgt.

Die Zahl nichtstrahlender Rekombinationen muß also, wenn jedes Ion sich nichtstrahlend rekombiniert, größer sein als $C_i \cdot 10^3$***. Die berechnete Zahl nichtstrahlender Rekombination ist ungefähr 10^7mal zu klein, es ist also sehr unwahrscheinlich, daß diese im Niedervoltbogen eine wesentliche Rolle spielen.

§ 3. Nach Compton und Eckart**** befindet sich zwischen der Kathode und der Anode eines Niedervoltbogens ein Gebiet mit positiver Raumladung. Diese ist so groß, daß hier ein Potentialmaximum auftritt. Das Maximum muß um so viel höher liegen als die Spannung der Kathode, daß darin die Elektronen genügend Energie haben, um die Gasatome anzuregen. Nehmen wir als Beispiel einen Niedervoltbogen in Argon mit einer Bogenspannung von 7,0 Volt (die Anregungsspannung des Argons beträgt 11,7 Volt), so muß das Potentialmaximum also ungefähr 11,7 Volt höher liegen als die Spannung der Kathode. Dann spielen sich im Nieder-

---

* F. M. Penning, Physica **6**, 290, 1926.

** Zu dieser letzteren Zahl gelangen wir durch Sondenmessungen. Auch kann man direkt einen Höchstwert für die Elektronenkonzentration um den Glühfaden angeben, und zwar ist dies die Konzentration, die mit der Glühkathode im Gleichgewicht ist, nämlich $N\sqrt{2\,\pi m/k\,T}$, worin N die Elektronenemission von 1 cm² der Kathode und T die Temperatur der Kathode bedeuten, oder wenn man N in Amp./cm²: i ausdrückt: $i/\sqrt{T}$ 4,0 . 10^{13}. Diese Elektronenkonzentration beträgt ungefähr 2 . 10^{12}. Bei W. de Groot, ZS. f. Phys. **60**, 623, 1930, ist der Zahlenfaktor in dieser Formel falsch.

*** Hierbei ist das Volumen, worin die Rekombinationen stattfinden, gleich 1 cm³ angenommen.

**** K. T. Compton und C. Eckart, Phys. Rev. **25**, 139, 1925.

voltbogen folgende Vorgänge ab: Von den Elektronen, die von der Kathode kommen und bis zu einer Geschwindigkeit von 11,7 Volt beschleunigt werden, werden einige Argonatome anregen. Diese angeregten Atome werden ihrerseits durch andere Elektronen ionisiert. Diejenigen Elektronen, die keine Energie abgegeben haben, können leicht zur Anode gelangen, da sie mit einer Geschwindigkeit von 11,7 Volt ein abbremsendes Feld von $11{,}7 - 7{,}0 = 4{,}7$ Volt durchdringen müssen. Es ist aber nicht ohne weiteres verständlich, wie diejenigen Elektronen, die ein Argonatom angeregt haben und eine kleine Energie von z. B. 0,1 Volt besitzen, ein 4,7 Volt starkes Feld durchdringen können, um zur Anode zu gelangen. Allerdings muß das eine große Zahl solcher Elektronen tun. Auf diesen schwierigen Punkt hat mich vor allem Prof. Holst hingewiesen.

Es gibt verschiedene Prozesse, bei denen eine Energieübertragung auf die langsamen Elektronen stattfindet:

1. Ein Elektron kann bei elastischem Stoß gegen ein Gasatom Energie aufnehmen. Diese übertragene Energie beträgt aber höchstens $4\,m/M$ mal der Energie des Atoms (m = Masse des Elektrons, M = Masse des Atoms). Für Argon ist $4\,m/M = 5 \cdot 10^{-5}$. Da die Energie eines Gasatoms bei 1000° erst 0,09 Volt ist, und ich in einem Niedervoltbogen eine Anodentemperatur von 470° K festgestellt habe, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Elektronen auf diese Weise genügend Energie aufnehmen können.

2. Metastabile Atome oder Ionen können Energie an die Elektronen abgeben. Nach den Betrachtungen in § 2 ist dieser Vorgang für positive Ionen sehr unwahrscheinlich; beim Stoß der zweiten Art eines metastabilen Atoms mit einem Elektron ergibt sich die Schwierigkeit, daß kein einziges metastabiles Atom mehr ionisiert werden dürfte, wenn alle langsamen Elektronen auf diese Weise ihre Energie erhielten.

3. Die langsamen Elektronen können von den raschen Elektronen Energie aufnehmen, wenn sie sich so weit nähern, daß die Coulombkraft hierzu ausreicht. Aus den Berechnungen ergibt sich, daß die Möglichkeit eines derartigen Vorgangs groß genug ist, um damit vielleicht diesen Effekt im Niedervoltbogen zu erklären. Bis jetzt wurde der Vorgang nur selten in der Theorie der Gasentladungen behandelt, meines Erachtens zu Unrecht, da er bei starken Elektronenkonzentrationen häufig eine Rolle spielen wird.

Ich will nun die Größenordnung dieses Effektes im Niedervoltbogen berechnen. Der einfachste Fall liegt dann vor, wenn zwei Elektronen mit einer Anfangsgeschwindigkeit von v_0 bzw. V_0 ($V_0 > v_0$) einander ent-

gegengerichtet und parallel sind und einen Abstand p haben (Fig. 1). Man kann nun die Endgeschwindigkeit v des Elektrons mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 leicht berechnen*:

$$v^2 = \frac{V_0^2 + v_0^2}{2} - \frac{V_0^2 - v_0^2}{2} \cos\vartheta,$$

$$\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{2e^2}{m(V_0 + v_0)^2 p}.$$

Je kleiner p ist, desto mehr Energie tritt das Elektron V_0 an das andere ab.

Wir wollen direkt ein Zahlenbeispiel eines Argonniedervoltbogens mit einer Brennspannung von 7,0 Volt nehmen. Die raschen Elektronen haben eine Geschwindigkeit von 11,7 Volt; die Geschwindigkeit der langsamen Elektronen nehmen wir mit 0,1 Volt an. Wir finden nun den Wert von p, bei dem das ursprüngliche langsame Elektron eine Geschwindigkeit von 4,7 Volt annimmt, so daß es zur Anode gelangen kann, mit $p_{max} = 1{,}24 \cdot 10^{-8}$ cm. Überträgt das ursprünglich rasche Elektron mehr als 7,0 Volt, so verliert es so viel an Energie, daß es die Anode nicht mehr erreichen kann.

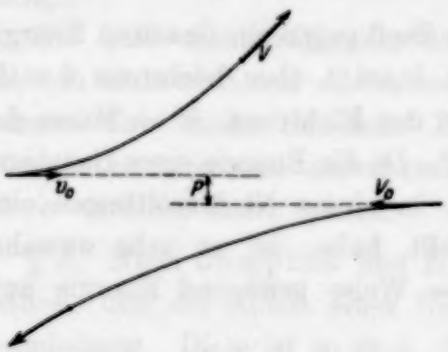


Fig. 1.

Nennen wir p_{min} den Abstand, bei dem das ursprünglich langsame Elektron nach dem Zusammenstoß 7,0 Volt hat, das rasche also noch 4,7 Volt behält, so ist $p_{min} = 0{,}84 \cdot 10^{-8}$ cm. Wir können nun einen wirksamen Durchmesser σ_e des langsamen Elektrons annehmen, der so groß ist, daß beim Aufprallen eines raschen Elektrons auf diesen Durchmesser die Energieübertragung derart vonstatten geht, daß nun beide Elektronen die Anode erreichen können. Dann ist $\sigma_e = \pi\,(p_{max}^2 - p_{min}^2) = 2{,}8 \cdot 10^{-16}$ cm^2, also von derselben Größenordnung wie der Durchmesser eines Gasatoms. Treffen die Elektronen in einem bestimmten Winkel aufeinander, so findet man für σ_e einen Wert von fast derselben Größe.

Haben wir nun eine Elektronenwolke, die aus zwei Elektronengruppen besteht, aus langsamen (Konzentration C_1, Geschwindigkeit v_1) und raschen (C_2 und v_2), so ist die Zahl der Zusammenstöße in der Sekunde und auf 1 cm^3 zwischen Elektronen verschiedener Gruppen, wobei eine Energie-

* Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 5.

übertragung stattfindet, so daß beide zusammenstoßenden Elektronen die Anode erreichen können (wenn $v_2 \gg v_1$ ist):

$$N_e = C_1 C_2 v_2 \sigma_e.$$

Die Zahl der Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasatomen beträgt:

$$N_a = C_a C_1 v_1 \sigma_a.$$

C_a ist die Zahl der Atome auf 1 cm³, σ_a der Durchmesser eines Atoms. Setzen wir in diese Formel die Werte für einen Niedervoltbogen in Argon bei einem Druck von 6 mm und $C_2 = 2 \cdot 10^{12}$ ein, so wird $N_a = 3 \cdot 10^4 N_e$; das bedeutet also, daß ein langsames Elektron im Potentialmaximum $3 \cdot 10^4$mal gegen ein Gasatom stoßen muß, bevor es die genügende Energie erhält, um die Anode zu erreichen. Das Gebiet im Niedervoltbogen, in dem das Potential höher ist als die Anregungsspannung des Gases, vermindert um 0,1 Volt, hat vielleicht eine Breite von ungefähr 3 mm.

Um uns ein Bild davon zu machen, was die Zahl $3 \cdot 10^4$ Zusammenstöße bedeutet, vergleichen wir sie mit der mittleren Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons mit einem Gasatom, wenn es ohne Anfangsgeschwindigkeit von der Kathode kommt und in einem beschleunigenden Felde zu der 3 mm entfernten Anode eilt. Diese Anzahl ist* $N = \frac{3}{4}(0{,}3/\lambda)^2$, worin λ die freie Weglänge in Zentimeter bezeichnet; bei 6 mm Gasdruck ist $N = 1{,}2 \cdot 10^3$. Wir sehen also, daß in einem Niedervoltbogen ein langsames Elektron 25mal so oft mit einem Gasatom zusammenprallen muß, wie im soeben besprochenen Falle. Diese Zahl 25 ist so klein, daß man die Elektronenbewegung im Potentialmaximum nur wenig anders annehmen muß als in dem Falle bei Hertz, um eine genügende Zahl von Zusammenstößen zu erhalten. Hieraus kann man meines Erachtens den Schluß ziehen, daß die langsamen Elektronen tatsächlich auf die oben beschriebene Weise im Potentialmaximum ihre Energie aufnehmen. Der schwierige Punkt verschwindet also aus der Theorie von Compton und Eckart.

Es ist klar, daß die angeführte Berechnung nicht mehr als eine bloße Schätzung ist; so ist es z. B. sehr gut möglich, daß die langsamen Elektronen bei einem einzigen Stoß gegen ein schnelles Elektron nicht genug Energie aufnehmen, sondern daß viele Zusammenstöße mit geringer Energieübertragung stattfinden, wodurch aus den zwei Gruppen der Elektronen eine Gruppe mit Maxwellscher Verteilung entsteht. Auch muß man deshalb

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

mehrere Zusammenstöße annehmen, weil es sich sonst nicht erklären ließe, warum bei einem Niedervoltbogen häufig eine Bogenspannung auftritt, die kleiner ist als die Hälfte der Anregungsspannung des Gases.

Aus der hier besprochenen Auffassung muß man also schließen, daß für einen Niedervoltbogen eine große Elektronenkonzentration im Potentialmaximum von ungefähr $1 \cdot 10^{12}$ bis $2 \cdot 10^{12}$ Elektronen für 1 cm³ notwendig ist.

§ 4. Äußeres und Spektrum. Fig. 2 zeigt eine Aufnahme (auf panchromatischer Platte) eines Niedervoltbogens in Neon. Für diese Aufnahme wurde eine Äquipotentialkathode benutzt, nämlich die Kathode einer Philipswechselstromempfängerröhre E 415. Auf dem Bilde sieht man, daß sich der leuchtende Teil der Entladung bei niedriger Kathodentemperatur —

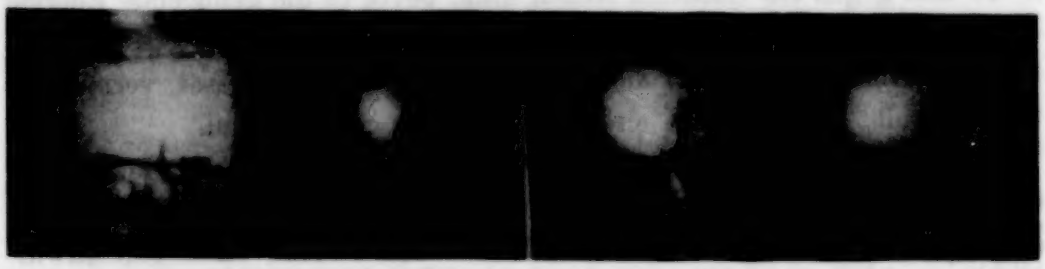


Fig. 2.

Niedervoltbogen in Neon; die zwei horizontalen Anoden sieht man auf der Seite, wie auch die indirekt geheizte Kathode. Von links nach rechts ist I, $i_g = 1{,}24$ Å, $i_b = 0{,}1$ Å, $V_b = 22$ Volt. II, $i_g = 1{,}36$ Å, $i_b = 0{,}1$ Å, $V_b = 13$ Volt. III, $i_g = 1{,}48$ Å, $i_b = 0{,}5$ Å, $V_b = 9$ Volt. IV, $i_g = 1{,}69$ Å, $i_b = 0{,}5$ Å, $V_b = 9$ Volt. i_g ist der Strom durch den Glühfaden der Kathode, i_b und V_b sind Bogenstrom und -spannung. Bei I ist das Licht um die Kathode konzentriert, bei III und IV sieht man ein freischwebendes Kügelchen.

also schwacher Emission der Kathode — um die Kathode konzentriert; die Bogenspannung ist der Ionisierungsspannung von Neon (21,5 Volt) ungefähr gleich oder höher als diese. Wird die Emission der Kathode durch Steigerung ihrer Temperatur erhöht, so wird die anfangs orangegelbe Entladung rot. Gleichzeitig löst sie sich von der Kathode. Die Bogenspannung wird dabei niedriger und es entsteht ein Niedervoltbogen. Man bemerkt ein freischwebendes, hellrot leuchtendes Kügelchen in der Entladung*. Aus den Sondenmessungen ergibt sich, daß das Potentialmaximum im Innern des Kügelchens liegt. Die Lage dieses Kügelchens hängt von vielen Zufallsfaktoren ab. Prof. Holst machte mich darauf aufmerksam, daß es möglich sein müsse, die Lage des Kügelchens durch ein elektrisches

* Man sieht bei einer Ba-Oxydkathode manchmal ein blaues Leuchten um der Kathode, hierin treten einige Ba- und Sr-Linien auf, die von zerstäubtem Kathodenmaterial herrühren.

Feld zu ändern, weil sich in dem Kügelchen eine positive Raumladung befindet. Zur Prüfung wurde noch eine zweite Platte in dem Niedervoltbogen angebracht. Legt man nun zwischen dieser Platte und der Kathode eine Wechselspannung von 2 Volt und 50 Perioden* an, so sieht man durch ein Stroboskop, daß sich das Kügelchen von der Platte entfernt und wieder zu ihr zurückkehrt. Die Phase der Bewegung ist dabei derartig, daß das Kügelchen am weitesten von der Platte entfernt ist, wenn diese eine positive Spannung hat. Das Kügelchen verhält sich also wie eine positive Ladung, was ja auch zu erwarten war. Bei Verwendung von Gleichspannung ist das Ergebnis nicht so deutlich, immerhin aber noch gut zu beobachten**.

In Argon konzentriert sich der leuchtende Teil der Entladung gewöhnlich auf die Nähe der Kathode.

Das Spektrum eines Niedervoltbogens hat viel Ähnlichkeit mit dem Spektrum der positiven Säule. Interessant ist das Spektrum des Ar-Niedervoltbogens wegen des Auftretens der blauen Ar-Linien (die vom Ar^+-Ion emittiert werden). Für die Spektralaufnahmen wurden Niedervoltbogen mit spiralförmiger Ba-Oxydkathode (innere Weite der Spirale 3 mm) benutzt. Bei hoher Bogenspannung (etwa 20 Volt) und kleinem Bogenstrom (z. B. 0,1 Amp.) sind die blauen Ar-Linien sehr deutlich zu erkennen. Erniedrigt man die Bogenspannung, so verschwinden sie, um wieder aufzutreten, wenn man den Bogenstrom viel größer macht. Das Licht ist dann innerhalb der Spirale, wo auch die blauen Ar-Linien auftreten***, besonders stark. Auf einer Aufnahme bei 5,8 Volt Bogenspannung und 6 Amp. Bogenstrom waren sie ziemlich stark (aber auch bei 1,6 Amp.

* Bei Spannungen von mehr als etwa 5 Volt entsteht auf der Platte eine leuchtende Schicht, sobald diese negativ ist.

** Das Auftreten der laufenden Schichten in der positiven Säule (Whiddington, Nature **116**, 506, 1925) ähnelt in verschiedenen Punkten der Bewegung des leuchtenden Teiles eines Niedervoltbogens in einem elektrischen Felde. Die Schichten bewegen sich wie eine positive Ladung, d. h. zur Kathode. Nach Penning (ZS. f. Phys. **41**, 769, 1927) beträgt der Potentialunterschied zwischen zwei einander folgenden, laufenden Schichten in Argon zuweilen nur 3 Volt, also viel weniger als die Anregungsspannung von Argon. Die niedrigste Bogenspannung eines Niedervoltbogens in Argon, die ich (wie auch Holst und Oosterhuis) festgestellt habe, beläuft sich auf 3,5 Volt. Vielleicht könnte man die laufenden Schichten in einer positiven Säule als eine Reihe einander folgender Niedervoltbogen ansehen, auch ist hierbei wesentlich, daß die langsamen Elektronen schwierig aus dem Potentialmaximum austreten können (§ 3) und daß sie also von den positiven Ionen mitgeschleppt werden. Diese eventuelle Erklärung der laufenden Schichten entstand bei einer Diskussion mit den Herren De Groot und Penning.

*** Dieser Effekt wurde schon früher von Penning beobachtet.

waren sie noch wahrnehmbar.) Unter diesen Umständen ist das Intensitätsverhältnis der blauen Ar-Linien anders als im Glimmlicht. Wenn man Linien mit ungefähr gleicher Anregungsspannung untersucht, so ergibt sich, daß die Intensität der Quartettlinien im Niedervoltbogen gegen das Glimmlicht viel größer ist als die der Dublettlinien. Von den Linien mit einem $4\,p$-Zustand* als Anfangsniveau (Anregungsspannung aus Ar^+ 19,15 bis 19,89 Volt) sind im Niedervoltbogen gegen das Glimmlicht stark die Quartettlinien 4013,9; 4282,9: 4348,1; 4352,2; 4430,2 und 4431,0; 4735,9; 4806,0; 4847,8; 5009,2; schwach oder nicht wahrzunehmen im Niedervoltbogen sind die Dublettlinien 4545,0; 4579,3; 4657,9; 4726,8; 4764,8; 4965,1. Alle diese Linien gehören zu $3\,d - 4\,p$ oder $4\,s - 4\,p$. Die Quartettlinien sind also im Niedervoltbogen viel stärker als die Dublettlinien, mit diesen Linien im Glimmlicht verglichen. Am einfachsten läßt sich diese Intensitätsanomalie wie folgt erklären. Im Niedervoltbogen entstehen die blauen Ar-Linien durch Anregung von Ar^+-Ionen, da hier die Ionenkonzentration groß und die Elektronengeschwindigkeit klein ist**. Im Glimmlicht hat man kleinere Ionenkonzentrationen und größere Elektronengeschwindigkeiten. Hier werden die blauen Ar-Linien durch gleichzeitige Ionisation und Anregung von Ar-Atomen entstehen. Ich habe gezeigt, daß die Ne-Funkenlinien im Neonglimmlicht tatsächlich in dieser Weise entstehen***. Es ist möglich, daß die Anregungswahrscheinlichkeit eines Ar^+-Niveaus bei Anregung aus dem Ar^+-Ion ganz anders ist als bei Anregung aus dem Ar-Atom, wodurch die Anomalie erklärt werden könnte.

§ 5. Formeln für Sondencharakteristiken. Nach Langmuir und Mott-Smith**** besteht eine Sondencharakteristik (d. i. das Verhältnis zwischen der Spannung auf der Sonde und dem Strom zur Sonde) aus drei verschiedenen Teilen. Wenn V_r das Potential des Raumes um die Sonde und V_s das Potential der Sonde selbst ist, während eV_m die größte Energie der Elektronen bedeutet, die in noch meßbarer Zahl auf die Sonde treffen, so hat man:

I. $V_s < V_r - V_m$, nur positive Ionen gelangen zur Sonde;

II. $V_r - V_m < V_s < V_r$, positive Ionen und Elektronen treffen auf die Sonde;

III. $V_r < V_s$, nur Elektronen treffen die Sonde.

* T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **48**, 61, 1928; **51**, 108, 1929; **61**, 307, 1930.

** Vielleicht gilt dasselbe auch für das Auftreten der blauen Ar-Linien in der Säule; siehe P. G. Nutting und O. Tugman, Bull. Bur. Stand. **7**, 49, 1911; L. Hamburger, Proc. Amsterdam **20**, 1043, 1918.

*** M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **62**, 764, 1930.

**** I. Langmuir und H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**, 449, 538, 616, 762, 810, 1924.

Im Gebiet I und II ist die Sonde von einer positiven Raumladungsschicht umgeben. In der Sondencharakteristik ist der Übergang von II nach III durch einen deutlichen Knick meistens leicht zu erkennen. Man findet den Elektronenstrom in II, indem man vom gesamten Strom den positiven Ionenstrom abzieht; die Korrektur erhält man durch Extrapolation des Stromes in I. Für diesen Elektronenstrom in II haben Langmuir und Mott-Smith eine Formel aufgestellt, unter der Voraussetzung, daß die Elektronen sich in Maxwellscher Verteilung befinden, eine mittlere Energie eV_0 haben und die Elektronen beim Durchdringen der Raumladungsschicht nicht gegen Gasatome stoßen:

$$i = C_e e O \sqrt{\frac{eV_0}{3\pi m}}\, e^{-\frac{3}{2}\frac{V_r - V_s}{V_0}}, \tag{2}$$

worin C_e die Anzahl Elektronen in Kubikzentimeter und O die Oberfläche der Sonde und das letzte e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Nach Formel (2) muß die $\ln i, V_s$-Charakteristik eine Gerade darstellen; wie sich aus § 6 ergibt, ist dies beim Niedervoltbogen nicht stets der Fall. Dann haben die Elektronen keine Maxwellsche Verteilung, so daß die Formel (2) nicht angewendet werden kann.

Für eine flache, zylinder- und kugelförmige Sonde gilt:

$$\varrho\left\{\sqrt{\frac{2e}{m}(V_r - V_s)}\right\} = \frac{4m}{Oe^2}(V_r - V_s)\frac{d^2 i}{dV_s^2}, \tag{3}$$

worin $\varrho(v)\,dv$ die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist, die man also mit der Formel (3) aus der Sondencharakteristik berechnen kann.

Für die flache Sonde ist die Ableitung von (3) sehr einfach. Nehmen wir an, außerhalb der Raumladungsschicht der Dicke d herrsche die Geschwindigkeitsverteilung $\varrho(v)\,dv$, und setzen wir $V = V_r - V_s$, dann ist Fig. 3):

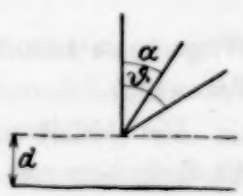


Fig. 3.

$$\frac{i}{eO} = \frac{1}{2}\int_{\sqrt{\frac{2eV}{m}}}^{\infty} \varrho(v)\,dv \int_0^{\vartheta} v\cos\alpha\sin\alpha\,d\alpha,$$

hierin ist $\frac{1}{2}mv^2\cos^2\vartheta = eV$:

$$i = \frac{eO}{4}\int_{\sqrt{\frac{2eV}{m}}}^{\infty} \varrho(v)\,v\,dv\left(1 - \frac{1}{v^2}\frac{2eV}{m}\right).$$

Differenziert man diese Gleichung zweimal nach V, so erhält man die Formel (3).

Für die Ableitung der Formel (3) bei der Zylindersonde muß man die Geschwindigkeitsverteilung nach drei aufeinander senkrechten Richtungen $c(u, v, w)\, du\, dv\, dw$ einführen. Wir wählen diese Richtungen auf der Grenze der Raumladungsschicht wie folgt: w parallel zur Achse des Zylinders, v radial zum Mittelpunkt der Sonde. Wenn r der Strahl, l die Länge der Sonde und R der Strahl der Raumladungsschicht um die Sonde ist, so ist:

$$i = 2\pi R l e \int_{-\infty}^{+\infty} dw \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{\sqrt{u^2 \frac{R^2 - r^2}{r^2} + \frac{2eV}{m}}}^{+\infty} c(u, v, w)\, v\, dv.$$

Die Grenzen für v ergeben sich aus dem Satz des Momentes der Bewegungsmenge um die Sondenachse. Differenziert man diese Gleichung:

$$\frac{di}{dV} = -\frac{e^2 O}{m} \int_{-\infty}^{+\infty}\int dw\, dz\, c\left(z\frac{r}{R}, \sqrt{z^2 \frac{R^2 - r^2}{R^2} + \frac{2eV}{m}}, w\right),$$

worin $z = \frac{R}{r} u$ und $O = 2\pi r l$, und führt man $\varrho(v)\, dv$ ein, worin

$$v = \sqrt{z^2 + w^2 + \frac{2eV}{m}},$$

so ist:

$$\frac{di}{dV} = -\frac{e^2 O}{2m} \int_{\sqrt{\frac{2eV}{m}}}^{+\infty} \varrho(v) \frac{dv}{v}.$$

Wenn man nun noch einmal nach V differenziert, kommt man auf die Formel (3).

Die Ableitung für die kugelförmige Sonde entspricht genau der für die Zylindersonde. Ich habe die Formel (3) nur für die flache, die zylinder- und die kugelförmige Sonde abgeleitet, es liegt aber auf der Hand, daß diese Formel für jede konvexe Sonde gilt; den Beweis hierfür habe ich jedoch nicht geben können.

Bei der Ableitung der Formeln für die Sondencharakteristik wird stets angenommen, daß in der Raumladungsschicht keine Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasatomen stattfinden. Diese Voraussetzung wird bei den Versuchen häufig nicht erfüllt. Durch die Zusammenstöße wird der Sondenstrom um einen Betrag von Δi_s verkleinert. Der gemessene Sondenstrom ist i_s. Ist nun $\Delta i_s \ll i_s$ und befinden sich die Elektronen

des Gases in Maxwellscher Verteilung, so kann man zuweilen Δi_s mit Hilfe des folgenden Satzes schätzen:

Wenn das Feld um die Sonde gleich dem Felde beim Aufnehmen der Sondencharakteristik im Gebiet II ist, sich im Raume um die Sonde aber keine Elektronen befinden, und die Sonde einen Elektronenstrom i_s emittiert, so wird die Rückdiffusion nach der Sonde $= \Delta i_s$ sein. Bisweilen kann man für Δi_s einen Höchstwert angeben.

Diese Behauptung ist leicht zu beweisen. Wenn die Sonde alle Elektronen reflektierte, so wäre die Zahl der Elektronen, die jede Sekunde auf die Sonde trifft, gleich $i_s/e + \Delta i_s/e$, unabhängig davon, ob die Elektronen in der Raumladungsschicht gegen die Gasatome prallen oder nicht*. Diese Elektronen bestehen aus zwei Gruppen, 1. Elektronen, die nach dem Durchdringen der Raumladungsschicht sofort zur Sonde gehen, und 2. Elektronen, die, nachdem sie gegen die Sonde reflektiert wurden, wieder nach der Sonde zurückdiffundieren. Wenn die Sonde keine Elektronen reflektiert, so besteht der Sondenstrom nur aus Elektronen der Gruppe 1 und ist gleich i_s; die Zahl der Elektronen der Gruppe 2 ist also gleich $\Delta i_s/e$, wodurch der Satz bewiesen ist.

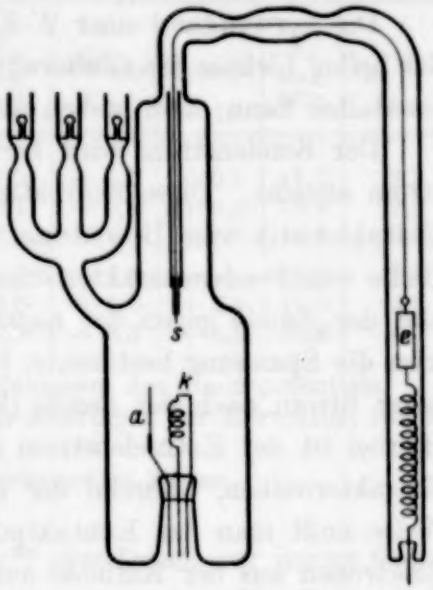


Fig. 4.

§ 6. Sondenmessungen. Compton und Eckart** und Penning*** haben früher bereits Sondenmessungen am Ar-Niedervoltbogen vorgenommen. Bei meinen Messungen verwendete ich die Röhre, wie sie Fig. 4 zeigt. Dabei bedeutet a die Anode, k die Kathode, die entweder eine W- oder Ba-Oxydkathode ist oder indirekt geheizt wird; s ist die Sonde aus W-Pintschdraht von 100 μ oder 50 μ Dicke**** und mit Ausnahme eines Endes von ungefähr 0,4 mm Länge durch ein passendes

* I. Langmuir und H. Mott-Smith, l. c.
** l. c.
*** Nicht veröffentlicht.
**** Bei einer 50 μ-Sonde und 6 mm Ne wird der Sondenstrom durch die Zusammenstöße der Elektronen mit den Gasatomen in der Raumladungsschicht um höchstens 10% verringert, wie sich aus der Theorie in § 5 schließen läßt.

Quarzröhrchen isoliert. Die Sonde ist nach allen Richtungen beweglich, und zwar durch Aufheben des Eisengewichtes e mit einem Magneten und durch Ändern der Neigung der Röhre.

Die Spannung der Sonde wird gegen das negative Ende der Kathode gemessen. Bei der Aufnahme einer Sondencharakteristik wurde die Sonde in die Höhe des hellsten Teiles der Entladung gebracht (beim Ne das rote Kügelchen) und danach in einer horizontalen Fläche von der Anode bis dicht vor die Kathode* bewegt. Befand sich beim Ne das Kügelchen nicht zwischen Anode und Kathode, so wurde die Sonde von der Anode nach dem Kügelchen und von da nach der Kathode bewegt.

Die Verwendung einer W-Kathode hat den Nachteil, daß man wegen des hellen Lichtes des Glühdrahtes die Lage des Kügelchens im Ne schwer feststellen kann; dem stehen aber verschiedene Vorteile gegenüber.

Der Sondenstrom wird korrigiert, indem man den positiven Ionenstrom abzieht. Diese Korrektur ist aber nur bei einem kleinen Teil der Charakteristik von Bedeutung. Unmittelbar nach der Aufnahme einer Reihe von Sondencharakteristiken wurde das Kontaktpotential der Sonde und der Anode gegen das negative Ende der Kathode gemessen, indem man die Spannung bestimmte, bei der ein mit einem Galvanometer meßbarer Strom nach der Sonde (bzw. Anode) zuerst wahrgenommen wird. Hierbei ist der Kathodenstrom genau so groß wie bei der Aufnahme der Charakteristiken, während der Bogen natürlich nicht brennt. Auf diese Weise mißt man das Kontaktpotential plus dem Potential, mit dem die Elektronen aus der Kathode austreten.

Das Raumpotential V_r muß für die Summe dieser beiden Potentiale (im folgenden kurz Kontaktpotential genannt) korrigiert werden. Zuweilen wurde an der Anode ein Kontaktpotential von $+3$ Volt gemessen, d. h. bei -3 Volt Anodenpotential erreichen Elektronen, die von der Kathode kommen, die Anode noch. Man könnte also einen Niedervoltbogen, dessen Brennspannung 3 Volt unter der Anregungsspannung des Gases liegt, durch ein Kontaktpotential der Anode gegen die Kathode erklären. Die Anode war eine Nickelplatte.

In einem Ar-Niedervoltbogen mit W- oder Ba-Oxydkathode bildete die $\ln i$, V_g-Kurve vor dem Knick fast eine Gerade. Der Knick war meist sehr deutlich. Die Elektronen befinden sich also in Maxwellscher Verteilung und man kann unter Benutzung der Formel (2) aus § 5 die mittlere Energie der Elektronen eV_0 und die Elektronenkonzentration C_e ermitteln.

---

* Die Sonde beeinflußt die Bogenspannung um höchstens 0,2 Volt.

Diese Größen sind für einen bestimmten Fall, Röhre S 13, in Fig. 5 vereinigt. Man sieht also, daß die Sondenmessungen die Theorie von Compton und Eckart und die in § 3 erwähnte Theorie bestätigen. Bei Anwendung der Korrektur des Kontaktpotentials findet man für das Potentialmaximum 12,0 Volt. Dieser Wert stimmt gut überein mit der Anregungsspannung von Ar, die 11,7 Volt beträgt. Die maximale Elektronenkonzentration ist $2{,}5 \cdot 10^{12}$ und entspricht dem § 3 und den Messungen von Compton und Eckart und De Groot*. In Tabelle 1 sehen wir die Ergebnisse je

Tabelle 1.

Lampe	Kathode	Gas	V_{Bogen} Volt	i_{Bogen} Amp.	Oberfläche der Sonde mm²	V_r max. unkorr.	φ_{Sonde}	φ_{Anode}	V_r max. korr.	$c_e \cdot 10^{-12}$
S 13	W	Ne	10,0	0,5	0,15	17,5	+ 1,5	+ 2,9	19,0	2,2
S 14	indirekt	Ne	12,0	0,5	0,039	19,1	— 0,8	+ 2,5	18,3	2,0
S 15	Oxyd	Ne	12,8	0,5	0,15	19,3	— 1,0	+ 1,6	18,3	2,2
S 8	„	Ar	6,0	0,4	0,16	9,0	+ 2,3	—	11,3	1,8
S 13	W	Ar	4,2	0,16	0,15	10,0	+ 2,0	+ 2,8	12,0	2,5
S 15	Oxyd	Ar	5,0	0,4	—	7,5	+ 3,3	+ 1,8	10,8	—

V_r, max., unkorr. ist das gemessene Maximum des Raumpotentials.
V_r, max., korr. ist dieselbe Größe nach Anbringen der Korrektur, für das Kontaktpotential der Sonde: φ_{Sonde}.
c_e ist die maximale Elektronenkonzentration im Bogen.

dreier Meßreihen an Ar- bzw. Ne-Lampen** (der Druck war immer 6 mm). Auch in Ne wurden Sondenmessungen vorgenommen. Fig. 6a und 6b geben zwei Sondencharakteristiken in einem Ne-Niedervoltbogen mit W-Kathode wieder, c und d wurden an einer Röhre mit Ba-Oxydkathode aufgenommen. Der Knick in der Kurve für das Raumpotential ist in allen Fällen gut sichtbar. Wie man sieht, verläuft bei einer W-Kathode die $\ln i, V_g$-Kurve annähernd geradlinig***, bei einer Ba-Oxydkathode treten starke Abweichungen von der Geraden auf. Das weist darauf hin, daß sich die Elektronen im ersten Falle in Maxwellscher Verteilung befinden, im letzteren nicht.

* W. de Groot, ZS. f. Phys. **60**, 617, 1930.

** Aus dem Potentialverlauf kann man schließen, daß der Unterschied zwischen der Konzentration der positiven Ionen und der Elektronen kleiner ist als $1^0/_{00}$.

*** Bei einer W-Kathode treten bei Sondenspannungen, die niedriger als 10 Volt sind, bei den nahe an der Kathode gemessenen Kurven auch stets Abweichungen von der Geraden auf.

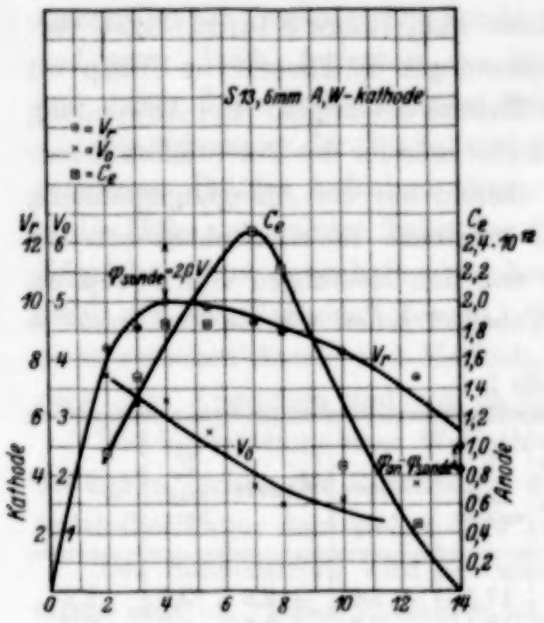


Fig. 5.

Das Raumpotential (unkorrigiert) V_r, die mittlere Elektronenenergie eV_0 (V_r und V_0 in Volt) und die Elektronenkonzentration C_e sind als Funktion des Abstandes von der Kathode angegeben.

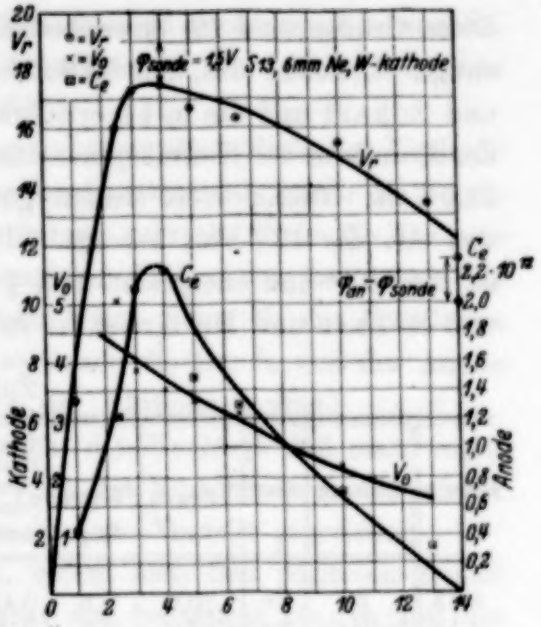


Fig. 7.

Das Raumpotential (unkorrigiert) V_r, die mittlere Elektronenenergie eV_0 und die Elektronenkonzentration C_e sind als Funktionen des Abstandes von der Kathode angegeben.

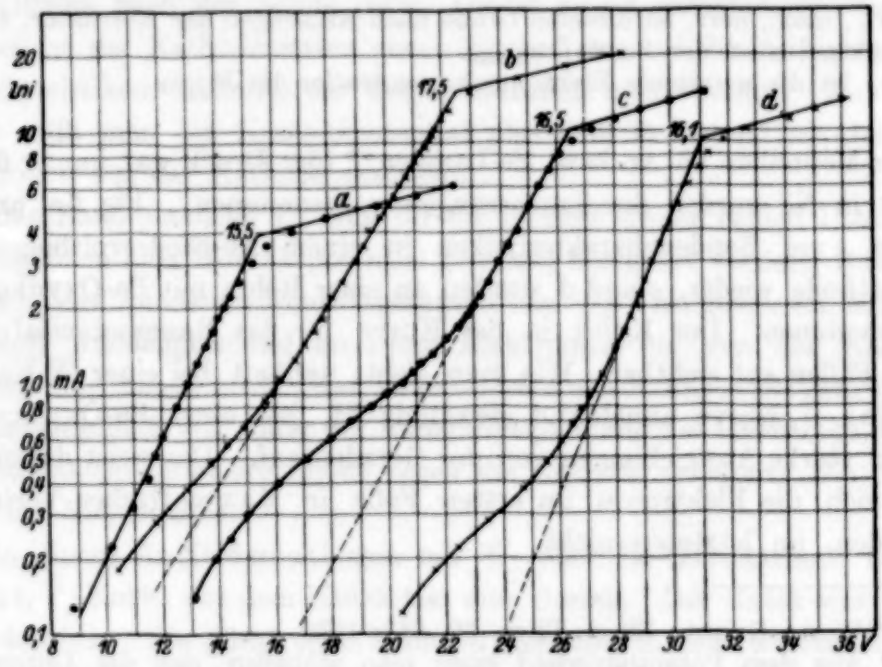


Fig. 6.

Sondencharakteristiken in Ne ($\ln i$, V_s); a und b sind mit der Lampe S 13 mit W-Kathode aufgenommen, wobei der Abstand von der Kathode bei $a = 10$ mm, bei $b = 4$ mm war (Kathode—Anode = 14 mm). c und d sind mit der Lampe S 6 mit Ba-Oxydkathode aufgenommen, wobei der Abstand von der Kathode bei $c = 4{,}6$ mm, bei $d = 3{,}5$ mm war (Kathode—Anode = 11,5 mm). Die Kurven b, c und d sind in der Voltskale um 5, 10 bzw. 15 Volt verschoben.

Die Ergebnisse bei einer W-Kathode sind aus Fig. 7 ersichtlich. Das korrigierte Potentialmaximum beträgt 19,0 Volt und entspricht wahrscheinlich der Anregungsspannung der 2 p-Niveaus, die 18,5 Volt beträgt. Wie bei den stehenden Schichten in der Säule* wird hier nicht die Anregungsspannung der 1 s-Niveaus (16,5 Volt) gefunden, was damit zu erklären ist, daß die Anregungswahrscheinlichkeit der 2 p-Niveaus viel größer ist als die der 1 s-Niveaus**. Das Potentialmaximum fiel mit dem roten Kügelchen (§ 4) zusammen.

Betrachten wir nun noch die Charakteristik c (Fig. 6) in einem Bogen mit Ba-Oxydkathode, so bemerken wir, daß die Charakteristik bei ungefähr

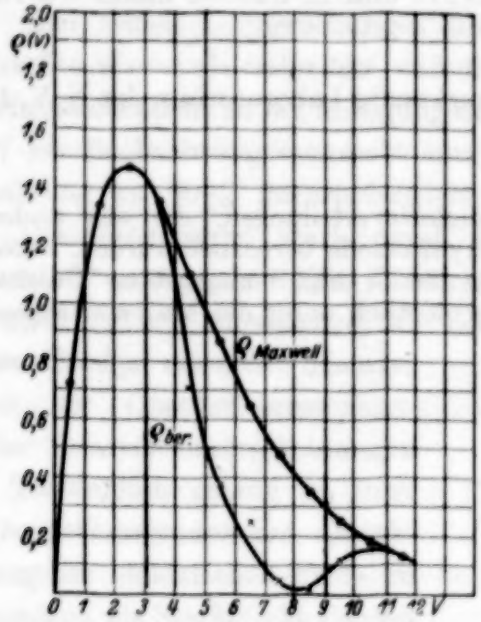


Fig. 8.

4 Volt unter dem Knick von der Geraden abzuweichen beginnt. Man würde also erwarten, daß die Zahl der Elektronen mit einer Geschwindigkeit, die höher als 4 Volt ist, größer ist als bei der Maxwellschen Verteilung, die in der gestrichelten Linie wiedergegeben ist. Bei einer Anwendung der Formel (8) in § 5 ergibt sich gerade das Gegenteil; man sieht die berechnete Geschwindigkeitsverteilung in Fig. 8, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß bei zweimaligem Differenzieren einer gemessenen Kurve ziemlich große Fehler auftreten.

---

* F. M. Penning, ZS. f. Phys. **41**, 769, 1927.
** H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

Bei anderen Röhren mit Ba-Oxydkathode war die Abweichung der $\ln i, V_g$-Kurve von der Geraden meist kleiner*. Es ist möglich, daß die Abweichung von der Maxwellschen Verteilung durch Zerstäuben von Ba und Sr der Oxydkathode entsteht. Die Zahl der Elektronen mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 7 Volt wird dann ja ungewöhnlich klein sein, weil diese Elemente eine Ionisierungsspannung von 5,2 bzw. 5,7 Volt haben, und diese Elektronen größtenteils zur Ionisierung und Anregung von Ba und Sr verbraucht werden. Auch die Tatsache, daß in dem Spektrum von Niedervoltbogen mit Oxydkathoden häufig einige Ba- und Sr-Linien stark auftreten, weist darauf hin.

Den Herren J. Nort und E. Cassee danke ich für ihre Hilfe bei den Versuchen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1930.

---

* Die Geschwindigkeitsverteilungen, die aus anderen Charakteristiken an Lampen mit Ba-Oxydkathode berechnet wurden, hatten oft einen unregelmäßigeren Verlauf als die in Fig. 8 angegebene Geschwindigkeitsverteilung, jedoch lagen sie immer deutlich unter der Maxwellschen Verteilung zwischen 4 und 7 Volt.

Über die elektrische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz.

Von **Martin Winkler** in Halle*.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1930.)

Es werden Polarisationsuntersuchungen an der Fluoreszenz von Natriumdampf im elektrischen Felde beschrieben, die durch die Annahme gedeutet werden, daß die zirkularen Aufspaltungskomponenten im elektrischen Felde nicht interferenzfähig sind. Es steht dies im Gegensatz zu theoretischen Vorstellungen.

1. Einführung. Bei seinen Untersuchungen über die Quecksilberresonanzfluoreszenz stellte Wood als erster fest, daß die Resonanzstrahlung polarisiert ist. Das Fluoreszenzlicht ist bei Anregung mit linearpolarisiertem Licht der Linie 2537 bei Beobachtung senkrecht zum elektrischen Vektor der erregenden Strahlung zu 80% linearpolarisiert. Wood bemerkte weiterhin, daß der Polarisationsgrad stark durch äußere Magnetfelder beeinflußt wird. Hanle** untersuchte diese Einwirkung genauer, und er konnte die auftretenden Effekte einwandfrei als Zeemaneffekte deuten. Angeregt durch diese Erfolge versuchte Hanle, den Starkeffekt an der Quecksilberresonanzstrahlung mit Hilfe der Polarisationserscheinungen nachzuweisen***. Tatsächlich gelang es ihm, Änderungen des Polarisationsgrades der Quecksilberresonanzstrahlung im elektrischen Felde zu zeigen, die sich einwandfrei als Starkeffekt deuten lassen. Unter seinen Beobachtungen erregt eine besonderes Interesse, da sie der Theorie widerspricht.

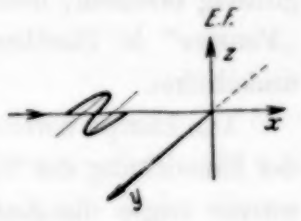


Fig. 1.

Die Resonanzstrahlung ist in der Richtung des elektrischen Vektors des anregenden Lichtes — der Theorie entsprechend — schwach und unpolarisiert. Hanle beobachtete nun beim Einschalten eines senkrecht zur Primär- und Beobachtungsrichtung (Fig. 1) stehenden elektrischen Feldes, daß die Strahlung bedeutend intensiver und zugleich stark wagerecht polarisiert wird: die senkrecht zum elektrischen Felde orientierten σ-Komponenten spalten in Zirkularkomponenten auf, die mit gleicher Frequenz rechts oder links herum in der xy-Ebene rotieren. In ihrer Ebene strahlen

* Hallische Dissertation.
** W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.
*** W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 346, 1926.

sie linear und in der Feldrichtung zirkular polarisiertes Licht aus. W. Pauli jr.* machte darauf aufmerksam, daß die Theorie eine Kohärenz dieser zirkularen Schwingungen fordert, d. h. daß die Rotoren, die durch eine lineare Schwingung angeregt sind, bei der Emission wieder gleichzeitig und gemeinsam ihre Energie verlieren. Dann muß der elektrische Vektor der emittierten Strahlung dieselbe Richtung haben wie im Primärlicht; d. h. in der zur Primär- und Feldrichtung senkrechten Beobachtungsrichtung muß die Resonanzstrahlung ohne und mit Feld schwach und unpolarisiert sein, und bei Beobachtung in der Feldrichtung muß sie in beiden Fällen lienear polarisiert sein. Dem widerspricht aber Hanles Beobachtung. Die Klärung dieser Diskrepanz ist natürlich von prinzipieller Bedeutung. Es war daher die Frage, ob durch irgendwelche Experimente entweder Paulis Theorie oder Hanles Beobachtung bestätigt werden könnte. Deshalb sollte der Starkeffekt noch an den *D*-Linien mit Hilfe der Polarisationserscheinungen untersucht werden, und zwar senkrecht und vor allem parallel zum elektrischen Felde.

2. Versuchsanordnung bei Beobachtung senkrecht zum elektrischen Felde. Zur Anregung der Natriumfluoreszenz diente die von Cario und Lochte-Holtgreven** angegebene Lichtquelle, die in jeder Hinsicht günstig erschien; denn erstens kommt der Natriumdampf nicht mit dem „Fenster" in Berührung, und zweitens ist das Licht vollständig selbstumkehrfrei.

Die Lampe bereitete im Betrieb zunächst viele Schwierigkeiten. Unter der Einwirkung des Natriumdampfes, der äußeren Heizung und der Stromwärme zeigte die Kathodeneinschmelzung sehr bald Sprünge. Dieselben Erfahrungen hat W. Lochte-Holtgreven*** gemacht. Er destilliert deshalb das Natrium aus einem besonderen Ansatz während des Betriebes in die Lampe und verlegt die Einschmelzung aus dem Ofen heraus. Wir führten nur die Kathodeneinschmelzung aus dem Ofen heraus, so wie Fig. 2 zeigt. Durch den verengten Teil bei *B* hindurch destillierte kein Natrium, so daß die Einschmelzung recht gut hielt. Weiterhin zeigte die Lampe zunächst keine gute Konstanz der Lichtintensität, weil das Natrium und der zu den Kittungen benutzte Siegellack noch Gase abgaben, die das Edelgas verunreinigten und dadurch dessen Glimmspannung erhöhten. Deshalb wurde in die Zirkulation ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohleabsorptions-

* W. Pauli, Quantentheorie. S. 55 u. 107. Handb. d. Phys. Geiger-Scheel, Bd. XXIII.

** G. Cario und W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927.

*** W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **47**, 362, 1928.

rohr eingeschaltet, welches alle Verunreinigungen aufnahm. Das Entladungsrohr wurde mit einer Akkumulatorenbatterie von 1000 Volt betrieben und gab bei einem Strom von 100 bis 200 mA eine außerordentliche Lichtintensität.

Das Licht dieser Lampe wurde durch eine Linse und ein Nicol hindurch auf das Resonanzgefäß konzentriert, dessen Konstruktion aus Fig. 3 hervorgeht. Die Elektroden, zwei an der Oberfläche vernickelte Kupferplatten von 24 mm Durchmesser, trugen auf der Rückseite eine Glashülle zur Verhinderung von Glimmentladungen. Sie waren in 3 mm Entfernung voneinander in ein Rohr von 30 mm Durchmesser eingeblasen. Ein seitlicher Ansatz, in den etwas vorgereinigtes Natrium destilliert worden war, wurde in einem besonderen Öfchen etwas stärker erhitzt als das eigentliche Resonanzgefäß, das auf einer Temperatur von 150° gehalten wurde. Mit einer Queck-

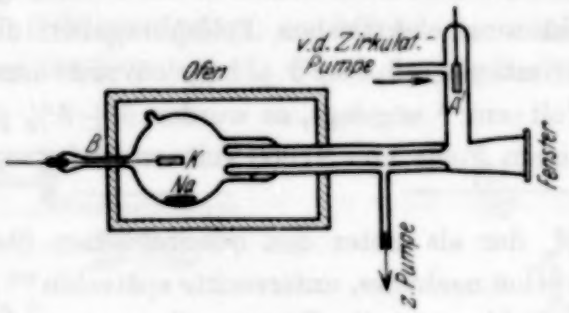


Fig. 2.

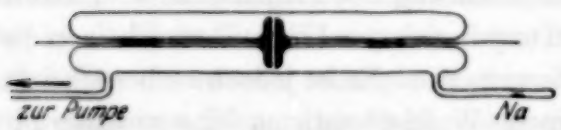


Fig. 3.

silberstufenpumpe wurde längere Zeit vor Beginn und während der Messungen ständig gepumpt, wobei Quecksilberdampf durch Kühlung einer Gasfalle mit flüssiger Luft ferngehalten wurde. Passende geschwärzte Blenden sorgten dafür, daß kein falsches Licht die Messungen stören konnte.

Zur Erzeugung der Feldspannung diente eine motorbetriebene Holtzsche Influenzelektrisiermaschine. Die Spannung wurde durch eine Kugelfunkenstrecke mit Spitzenebenschluß reguliert und mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen. Um Entladungen im Resonanzgefäß zu erkennen, wurde ein Milliamperemeter, und um sie zu verhindern, ein Flüssigkeitswiderstand (Alkohol, Widerstand etwa $10^8\,\Omega$) vorgeschaltet.

Zwecks Erzielung der nötigen Feldstärke mußte der Elektrodenabstand im Resonanzgefäß sehr klein gewählt werden. Aus diesem Grunde stand

zur Beobachtung nur eine geringe Fläche zur Verfügung. Die Ausmessung des Polarisationsgrades mit der Savartschen Platte, die sonst sehr genaue Resultate liefert, war hier nicht möglich, da bei direkter Beobachtung die Streifen der Savartplatte wegen der geringen Größe der Beobachtungsfläche nicht zu erkennen waren und eine Vergrößerung der Fläche durch eine Linse die Intensität noch mehr verringert hätte. Darum wurde das Licht mit Hilfe eines Kalkspates in die senkrechte und die wagerechte Komponente zerlegt. Durch Drehung eines Nicols konnten beide Bilder auf gleiche Helligkeit eingestellt werden. Aus der Stellung des Nicols ergab sich dann durch eine einfache Rechnung der Polarisationsgrad. Die Abschätzung der Flächenhelligkeit der beiden Komponenten lieferte nach einigem Üben mit adaptiertem Auge ziemlich gute Resultate.

3. Meßergebnis bei Beobachtung senkrecht zum elektrischen Felde. Bei Beobachtung senkrecht zum Primärlicht in der Richtung des elektrischen Vektors (senkrecht zum elektrischen Felde) ergaben die Messungen im Mittel einen Polarisationsgrad von $0 \pm 3\%$. Wurde nun ein elektrisches Feld von 12000 Volt $\cdot$ cm^{-1} angelegt, so wurden $5 \pm 3\%$ polarisiertes Licht festgestellt. In einem Felde von 21000 Volt $\cdot$ cm^{-1} betrug der polarisierte Anteil $9 \pm 3\%$.

Ladenburg*, der als erster den quadratischen Starkeffekt an den *D*-Linien in Absorption nachwies, untersuchte späterhin** auch den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Resonanzfluoreszenz des Natriums und zwar senkrecht zur Richtung des Primärstrahls. Ladenburg beobachtete ohne und mit Feld unpolarisiertes Licht. Dem scheinen die hier besprochenen Messungen zu widersprechen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Ladenburg nur mit einem Wollastonprisma eine annähernd gleiche Helligkeit beider Komponenten beobachtet, während hier der Polarisationsgrad genauer bestimmt wurde. Ladenburg bemerkt noch dazu, daß seine Beobachtung dem aus dem Aufspaltungsschema erwarteten Polarisationsgrad entspricht, da durch die σ-Komponenten ja alle Niveaus der *D*-Linien angeregt werden. Er berücksichtigt jedoch dabei nicht die verschieden große Übergangswahrscheinlichkeit, die eine verschieden starke Besetzung der Niveaus $m = \pm \frac{1}{2}$ und $\pm \frac{3}{2}$ verursacht. Berücksichtigt man diesen Umstand, so ergibt sich auch theoretisch eine teilweise Polarisation, die der hier beobachteten entspricht.

Die eben besprochenen Ergebnisse sind den von Hanle am Quecksilber gefundenen analog. Zur weiteren Sicherung dieser Beobachtungen wurde

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.
** R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **78**, 625, 1925.

auch eine Untersuchung der Resonanzstrahlung parallel zum elektrischen Felde durchgeführt.

4. Versuchsanordnung bei Beobachtung parallel zum elektrischen Felde. Zu den Versuchen wurde eine prinzipiell der vorigen ähnliche Anordnung benutzt. Der wesentliche Unterschied jener gegenüber besteht lediglich darin, daß die eine Feldplatte durchsichtig sein mußte, entweder halbdurchlässig versilbert oder durchlöchert. Das letztere wurde folgendermaßen erreicht:

Auf ein am Ende senkrecht zur Achse abgeschliffenes Glasrohr von 29 mm Durchmesser wurde eine Glasplatte aufgeblasen, wobei gleichzeitig ein dünner Platindraht mit eingeschmolzen und dann in die erhitzte ebene Glasplatte leicht eingedrückt wurde, so daß er haftete. Das beste von mehreren so hergestellten Rohren wurde dann durch Kathodenzerstäubung mit einem Platinspiegel versehen. Dabei wurde auf die Platte ein Blechstück von $1{,}5 \times 10\,\text{mm}^2$ Größe aufgelegt, so daß in der metallischen Schicht ein Loch von dieser Größe entstand. Das Rohr mit der Platte wurde nun

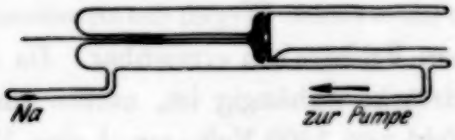


Fig. 4.

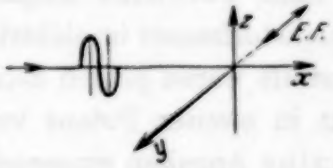


Fig. 5.

gegenüber einer vernickelten Kupferplatte mit Glasumhüllung in einem Abstand von 2,7 mm in ein Rohr eingeblasen, das einen Durchmesser von 33 mm hatte (Fig. 4). Das Ansatzrohr mit gereinigtem Natrium befand sich wieder in einem besonderen Ofen. Das Rohr wurde vor und während der Messungen an die Pumpe angeschlossen, wobei eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle Quecksilberdampf fernhielt.

5. Meßergebnis bei Beobachtung parallel zum elektrischen Felde. Um die nötige Feldstärke zu erzielen, mußte der Abstand der Elektroden ziemlich klein gewählt werden. Um falsches Licht zu vermeiden, mußte noch weiter abgeblendet werden, so daß zur Beobachtung nur eine leuchtende Schicht von etwa $1\frac{1}{2}$ mm Dicke zur Verfügung stand. Das Fluoreszenzlicht war deshalb so lichtschwach, daß weder eine Ausmessung des Polarisationsgrades mit der Savartschen Platte, noch mit Kalkspat und Nicol möglich war. Durch einen Kalkspat hindurch war jedoch deutlich sichtbar, daß bei Anregung mit linearpolarisiertem Licht (Fig. 5) die senkrechte Komponente heller ist als die wagerechte. Beim Einschalten eines elektrischen Feldes von 20000 Volt $\cdot$ cm^{-1} trat keine Intensitätsänderung der senkrechten,

wohl aber eine deutlich sichtbare Aufhellung der wagerechten Komponente ein. Dieser Effekt wurde von mehreren Beobachtern unabhängig voneinander festgestellt.

Das bedeutet eine Verminderung des Polarisationsgrades, die nur möglich ist, wenn die σ-Komponenten im elektrischen Felde nicht interferieren.

6. Untersuchungen an Quecksilberdampf. Um die experimentellen Ergebnisse, die — wie die von Hanle gefundenen — wieder der Theorie widersprechen, möglichst noch weiter zu sichern, wurde noch nach einer elektrischen Beeinflussung der Quecksilberlinie 2967 gesucht. Bei seiner Untersuchung des Starkeffektes des Quecksilberspektrums fand Terenin* gerade an dieser Quecksilberlinie eine sehr große Verschiebung, die er auf 10^{-2} Å in einem Felde von 50000 Volt $\cdot$ cm^{-1} schätzt. Fluoreszenzversuche von Wood** an Quecksilber zeigten nun, daß bei Stickstoffzusatz außer der Linie 2537 auch die Linien 2967, 3131, 3663, 4047, 4354, 5461 ziemlich stark auftreten. Weiterhin fanden Hanle und Richter***, daß diese Linien bei polarisierter Anregung auch polarisiert sind. Da gerade 2967 nach Terenins Angaben stark beeinflußt wird, wurde diese Linie bei Stickstoffzusatz im elektrischen Felde untersucht. Wegen des anwesenden Stickstoffs waren jedoch keine sehr hohen Feldstärken erreichbar. Da der Effekt in zweiter Potenz von der Feldstärke abhängig ist, müßte (nach Terenins Angaben umgerechnet) ein Feld von 1500 Volt $\cdot$ cm^{-1} eine Verschiebung von 10^{-5} Å ergeben, die mit Hilfe der Polarisation noch erkennbar ist. Eine solche Feldstärke war eben noch bei einem Stickstoffdruck von 1 bis 1½ mm erreichbar.

Die Experimente ergaben jedoch bei der genannten Feldstärke keine Änderung des Polarisationsgrades. Für die Erklärung dieses negativen Resultats besteht die Möglichkeit, daß Terenin die Linienbreite etwas zu groß bestimmt hat, und daß somit auch die Verschiebung nicht die angegebene Größe erreicht. Dann ist die bei Stickstoffzusatz erreichbare Feldstärke nicht ausreichend, um den Polarisationsgrad zu ändern. Es ist beabsichtigt, diese Versuche weiterzuführen, eventuell im Vakuum; jedoch ist das Gelingen aus Intensitätsgründen zweifelhaft.

7. Zusammenfassung. Die bei den Untersuchungen Hanles entstandene Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment betreffend die Interferenz der σ-Komponenten im elektrischen Felde erforderte eine

---

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 676, 1926.

** R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 679 und Phil. Mag. **22**, 466, 1927.

*** W. Hanle und E. F. Richter, ZS. f. Phys. **54**, 811, 1929.

spezielle Untersuchung dieser Frage. Es wurden daher eigene Experimente durchgeführt an Natrium (senkrecht und parallel zum elektrischen Felde) und an Quecksilber bei stufenweiser Anregung mit Stickstoffzusatz (senkrecht zum elektrischen Felde). Aus Hanles Versuchen (an Quecksilber, Linie 2537) und den eigenen Untersuchungen (an Natrium, *D*-Linien) geht hervor, daß die σ-Komponenten im elektrischen Felde nicht kohärent sind. Versuche an der Quecksilberlinie 2967 ergaben keine eindeutigen Resultate.

Herrn Prof. Dr. W. Hanle möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihre stete Förderung und für viele wertvolle Ratschläge meinen besonderen Dank aussprechen. Den Institutsdirektoren, Herrn Prof. Dr. G. Hertz und seinem Nachfolger Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, danke ich für die weitgehende Überlassung der Institutshilfsmittel. Ein Teil der Mittel war von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Hanle zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Elektronenaustausch langsamer Ionen. II.

Von **H. Kallmann** und **B. Rosen.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, die früher aus Absorptionsmessungen gefolgerten Umladungen langsamer Ionen direkt nachzuweisen; diese Methode wird auf die Untersuchung der Umladung doppeltgeladener Ar^{++}-Ionen angewandt.

In einigen in der Zeitschrift für Physik vor kurzem erschienenen Untersuchungen* haben wir die Absorption von Ionenstrahlen in einer Reihe von Gasen untersucht und festgestellt, daß die Ionen eine selektive Absorption zeigen. Es ergab sich, daß die Absorption der Ionen im eigenen Gase immer am stärksten war. Wir haben den Grund dieser starken selektiven Absorption in einem Elektronenaustausch (Umladung) der schnellen bewegten Ionen mit den ruhenden Gasmolekülen gesehen. Die bei einem solchen Elektronenaustausch auftretenden Resonanzerscheinungen ließen uns dann verstehen, warum gerade im eigenen Gase die Ionen immer am stärksten absorbiert wurden. Wir wollen nunmehr den direkten Nachweis der von uns aus den Absorptionen gefolgerten Umladungen erbringen.

Beschreibung der Meßanordnung. Auf die weiter unten beschriebenen Messungen sind wir schon in einem zusammenfassenden Bericht in den Naturwissenschaften** kurz eingegangen. Das Prinzip der dort verwendeten Methode wurde auch weiterhin beibehalten, der Apparat aber in wesentlichen Teilen verbessert.

Das Prinzip ist das folgende (siehe Fig. 1): Nachdem der Ionenstrahl den Magneten passiert hat, tritt er durch eine Blende in einen weiteren Raum (ER) ein, in dem der Gasdruck in gewissen Grenzen beliebig gegenüber dem Druck in den übrigen Teilen der Apparatur variiert werden kann. In den Raum ER tritt also jedesmal nur ein Ionenstrahl von bestimmtem Maße ein. Er kommt an einem Auffänger A elektrometrisch zur Messung. Bringt man nun in die Nähe des Ionenstrahls einen Draht (D), der gegenüber dem Gehäuse des Raumes ER schwach negativ auf das Potential V_4 aufgeladen ist, so hat man folgendes zu erwarten. Ist V_4 klein genug,

* ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930; **58**, 52, 1929.
** Naturwissensch. **18**, 448, 1930.

so wird der Ionenstrahl durch V_4 nur sehr wenig abgelenkt und schnelle Ionen kommen praktisch überhaupt nicht (höchstens durch Streuung, die wegen der Dünne des Drahtes vernachlässigt werden kann) auf den seitlichen Draht. Entstehen aber bei dem Durchgang der schnellen Ionen im Raume ER durch Elektronenaustausch langsame Ionen, so werden diese durch das Feld V_4 auf den Draht gezogen und man hat, jedesmal dann, wenn ein beträchtlicher Elektronenaustausch stattfindet, auf dem Draht D eine mit der Ionenintensität auf dem Auffänger A durchaus vergleichbare Intensität zu erwarten. Die ersten Messungen der Umladung von N_2^+- und N^+-Ionen in N_2 und Ar^+-Ionen in Ar ergaben schon den erwarteten Effekt (Tabelle 1 und 2). Während bei den N^+-Ionen überhaupt keine Ionen

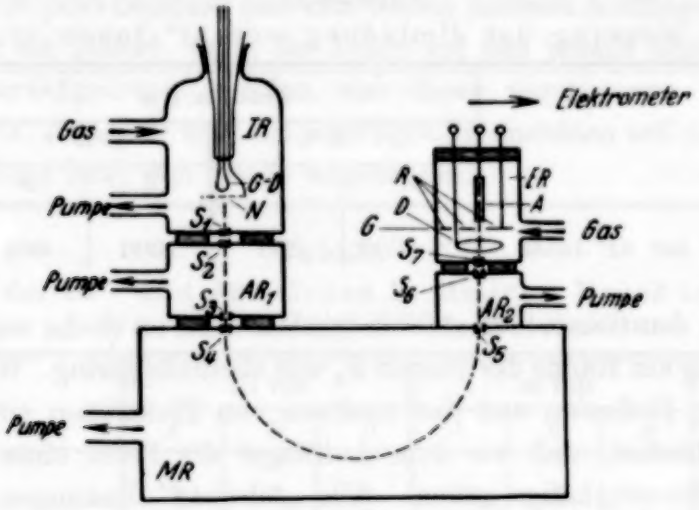


Fig. 1.

auf den Draht D kamen, wurde beim Durchgang von N_2^+- bzw. Ar^+-Ionen D sehr erheblich aufgeladen, ganz wie es nach den Absorptionsmessungen zu erwarten war. (N^+ in N_2 und Ar zeigen sehr geringe Absorption, N_2^+ in N_2 und Ar^+ in Ar sehr hohe Absorption.) Aus Tabelle 2 erkennt man deutlich den zu erwartenden Anstieg der Intensität auf D mit dem Druck des umladenden Gases in ER.

Tabelle 1.

Direkte Messung der Umladung der N^+- und N_2^+-Ionen in Stickstoff; $V_4 = 20$.

	Druck in ER			
	$7 \cdot 10^{-4}$		$4 \cdot 10^{-3}$	
	A	D	A	D
N^+.	90	0	80	0
N_2^+.	> 2000	100	600	70

Die bis dahin benutzte Anordnung wies noch eine Reihe von Mängel auf, insbesondere brauchte man wegen der Einkapselung des Drahtes D (siehe Figur in den Naturwissenschaften) ein verhältnismäßig großes V_4, um genügend Intensität auf D zu bekommen. Diese Einkapselung erweist sich aber als unnötig, wenn man die Anordnung so wählt, wie sie Fig. 1 wiedergibt. Hier war der Draht D direkt kreisförmig um den Ionenstrahl gelegt. Trotzdem kamen keine irgenwie gestreuten schnellen Ionen auf den Draht; man erkannte dies daran, daß, wenn man Gehäuse und alle Elektroden auf gleichem Potential hielt (also $V_4 = 0$), keine Aufladung des Drahtes eintrat. Dies erklärt sich daraus, daß eine direkte Streuung

Tabelle 2.

Direkte Messung der Umladung von Ar^+-Ionen in Argon.

	Druck in ER			
	$1 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-3}$	
	A	D	A	D
Int. der Ar^+-Ionen .	> 3000	200	1000	600

der Ionen an den Gasatomen außerordentlich klein ist (siehe weiter unten). Eine Streuung am Rande der Blende S_5 war ebenfalls gering. Weiter wurde die Streuung, Reflexion und das Auslösen von Elektronen am Auffänger dadurch verhindert, daß wir dem Auffänger die Form eines sehr langgestreckten Faradaykäfigs gaben. Alle „falschen" Ladungen liefen sich praktisch an den Wänden tot.

Es wurde schließlich in den Raum ER noch ein Ring R, der beinahe den ganzen Querschnitt von ER erfüllte, eingebaut. Direkte Ionen konnten nicht auf R gelangen, da R in der Mitte ein genügend weites Loch hatte. Dieser Ring diente dazu, die Streuung der Ionen am Gase zu messen. Da bei verschwindenden Drucken in ER keine Intensität auf R kam, konnte man schließen, daß keine merkliche Streuung an den Blendenrändern stattfand.

Da weiterhin gefunden wurde, daß die Streuung des Ionenstrahls sich nur bei relativ sehr hohem Druck in einer schwachen Aufladung von R bemerkbar machte, wurde in einigen Versuchsreihen die Umladung der Ionen nicht am Draht D, sondern direkt am Ring R gemessen, indem nunmehr V_4 zwischen Gehäuse und Auffänger A und Ring R gelegt wurde. Alle Einzelheiten der Anordnung sind aus der Fig. 1 erkennbar. Es sei nur noch besonders bemerkt, daß die Spalte S_1 von S_2, S_3 von S_4 und

S_6 von S_7 isoliert waren, so daß geeignete Felder zur Beschleunigung bzw. Verzögerung des Ionenstrahls an sie angelegt werden konnten.

Versuchsergebnisse der direkten Umladungsmessung von N^+, N_2^+ und Ar^+ in N_2 und Ar. Alle im folgenden mitgeteilten Ergebnisse haben wir mit der soeben beschriebenen Anordnung erhalten. Wir haben zunächst, um die Leistungsfähigkeit der Anordnung zu prüfen, den Elektrometerraum ER mit He gefüllt und Ar^+- und Ar^{++}-Ionen* hineingeschossen. Dabei war gemäß unserer früheren Messungen ein Elektronenaustausch überhaupt nicht zu erwarten. Die Messungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben. V_4 bedeutet das Potential zwischen demjenigen Auffänger (A, R oder D), der gerade mit dem Elektrometer verbunden war und den übrigen Teilen des ER (also Gehäuse und den beiden anderen Auffängern). V_4 bezeichnen wir als positiv, wenn die Ionen auf den jeweils angeschlossenen Auffänger heraufgedrückt wurden, also dieser negativ war. Unter den Buchstaben A, R und D sind die jeweiligen Intensitäten auf den Faradaykäfig, den Ring bzw. den Draht eingetragen.

Tabelle 3.

Umladung der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Helium. Druck in JR: $1 \cdot 10^{-3}$ Argon; Druck in ER: $2 \cdot 10^{-2}$ Helium.

V_4	1,5 Volt			20 Volt			50 Volt
	A	R	D	A	R	D	D
Ar^{++}	30	2	0	25	1	0	0
Ar^+	300	35	6	250	30	5	5

Aus den Messungen der Tabelle 3 geht hervor, daß, wie zu erwarten, weder die Ar^+- noch die Ar^{++}-Ionen in Helium merklich umladen, die Intensität auf D ist trotz des hohen He-Druckes sehr gering. Wahrscheinlich rührt die gemessene Intensität daher, daß natürlich immer etwas Argon in den ER hineindiffundiert und in diesem die Ar^+-Ionen umgeladen haben.

Die relative Ionenintensität auf den Ring R beruht auf einer Streuung der Ionen an den Heliumatomen. Dies ergibt sich daraus, daß die relative Intensität auf R auch bei $V_4 = 0$ Volt praktisch dieselben waren, wie bei höheren V_4-Werten. Aus den Dimensionen des Apparates errechnet man, daß von den Ar^+-Ionen beim Durchlaufen einer Strecke von 1,5 cm und einem He-Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg höchstens 10% aller Ionen eine Ablenkung von mehr als 5^0 erfahren haben. Das würde bedeuten, daß

* Wegen des Ar^{++}-Ions siehe weiter unten.

der Wirkungsquerschnitt bei der verwendeten Geschwindigkeit für Ablenkungen über 5^0 erheblich unter dem gaskinetischen Wert liegt.

Weiter zeigen die Versuche, daß auf den Ring und auf den Draht auch bei höheren Feldern keine größeren Ionenintensitäten kamen. Das besagt, daß der Ionenstrahl durch diese Felder nicht in merkbarer Weise abgelenkt wurde. Weitere Versuche zeigten, daß mit der neueren Apparatur bereits bei ganz kleinem V_4 eine Sättigung des Stromes auf D und auf R erreicht wurde, d. h. daß alle durch Umladung entstandenen langsamen Ionen den Draht erreichen. Es wurde deshalb in der Regel mit $V_4 = 3$ Volt gearbeitet. Nur in Fällen, wo es zu erwarten war, daß durch eine eventuelle Umladung Ionen mit einigen Volt kinetischer Energie entstehen (also in Fällen schlechter Resonanz), wurden stets auch höhere V_4-Spannungen verwendet. Wir haben zunächst mit dieser Anordnung die direkten Umladungsmessungen von N_2^+ und N^+ und Ar^+ in Argon und Stickstoff wiederholt. Diese Messungen, die bei hohen Drucken ausgeführt wurden, sind in den Tabellen 4, 5 und 6 (auch Tabelle 12) wiedergegeben. Sie ergaben dieselben Resultate wie die früheren Versuche. (Die Umladungen erfolgten dabei nur im Raume ER, in allen übrigen Teilen der Apparatur

Tabelle 4.
Umladung des Ar^+ in Argon.

	Druck in ER	
	$9 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
$\frac{J_A}{J_R}$	2,6	0,6

Tabelle 5.
Umladung der N^+- und N_2^+-Ionen in Stickstoff.
Druck in ER: $1{,}3 \cdot 10^{-2}$.

	N^+	N_2^+
J_A	30	50
J_R	15	200

Tabelle 6.
Direkte Messung der Umladung der N^+- und N_2^+-Ionen in Stickstoff.
Druck in ER: $1{,}5 \cdot 10^{-3}$.

	N^+	N_2^+
J_D	0	9
J_A	28	28

wurde der Druck möglichst niedrig gehalten. Der Weg der Ionen, auf welchem die Umladung stattfinden konnte, war somit nur 1,5 cm. Dies gilt für alle direkten Umladungsmessungen.)

Wir haben dann noch etwas eingehender die Umladung von Ar^+ und N_2^+ in Stickstoff und Ar^+ und N_2^+ in Argon untersucht. Es ergibt sich sowohl nach der Absorptionsmethode (Tabelle 12) wie nach der Umladungsmethode (Tabelle 7), daß Ar^+ in Stickstoff schwächer umladet als N_2^+-Ionen, ganz wie man es erwarten sollte. Ebenso ladet N_2^+ in Argon schwächer um als Ar^+ in Ar (Tabelle 8). Und zwar scheint es so zu sein, daß N_2^+ in Argon etwas besser umladet als Ar^+ in N_2.

Tabelle 7.

Umladung der Ionen N^+, N_2^+, Ar^+ in Stickstoff. Druck in ER: $1 \cdot 10^{-3}$ Stickstoff.

	N^+	N_2^+	Ar^+
J_R/J_A . . .	1/30	1/10	1/25

Tabelle 8.

Umladung der Ionen N^+, N_2^+, Ar^+ in Argon. Druck in ER: $1 \cdot 10^{-3}$ Argon.

	N^+	N_2^+	Ar^+
J_R/J_A . . .	1/25	1/10	1/4

Umladungsmessungen von doppelt geladenen Ionen. Wir haben uns nunmehr der Untersuchung der Umladung doppelt geladener Ionen zugewandt. Und zwar haben wir vor allem den Elektronenaustausch der Ar^{++}-Ionen mit verschiedenen Gasmolekülen untersucht. Es wurde sowohl nach der Absorptionsmethode als nach der Umladungsmethode gearbeitet. Die Resultate der Absorptionsmessungen sind in den Tabellen 9 bis 12 wiedergegeben. Und zwar geben die Tabellen 9 und 10 die Schwächung des Ar^{++} in Argon an. Dabei befand sich Argon in der ganzen Apparatur. Die angegebenen Absorptionsdrucke in AR sind die Drucke in den Räumen AR_1 und MR, eventuell auch AR_2. Im Ionisationsraum wird während der

Tabelle 9.

Absorption der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Argon. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung in AR von $1 \cdot 10^{-4}$ auf $3 \cdot 10^{-3}$ (Weg der Ionen etwa 15 cm). $V_1 = 80$ Volt. Druck im Ionisierungsraum: $3 \cdot 10^{-3}$.

Ar^+	1 : 100
Ar^{++}	1 : 7

Absorptionsmessung der Druck konstant gehalten. Die Tabellen 11 und 12 geben die Absorption der Ionen in Stickstoff wieder. Zu diesem Zwecke wurde in die ganze Apparatur ein Gemisch von zwei Teilen Stickstoff und einem Teil Argon bzw. 10 Teile N_2 und ein Teil Ar eingeleitet und dann bei konstantem Druck in JR der Druck in AR und MR variiert.

Die Tabellen zeigen, daß in Argon Ar^+-Ionen erheblich besser absorbiert werden als Ar^{++}-Ionen. Ar^{++}-Ionen werden aber merklich stärker absorbiert als N^+-Ionen. Die Absorption der N_2^+-Ionen ist etwa gleich der der Ar^{++}-Ionen. Ar^{++}-Ionen werden also in Argon mittelstark absorbiert. Wir möchten besonders betonen, daß es nicht gut möglich ist, die einzelnen Meßreihen (also verschiedene Tabellen) miteinander quantitativ zu vergleichen, da immer in strömenden Gasen gearbeitet wird und in diesen eine genaue Druckeinstellung nicht ganz einfach ist. Worauf es ankommt, ist die relative Absorption der verschiedenen Ionenarten in einer Meßreihe, und diese ist in allen Meßreihen angenähert die gleiche.

Tabelle 10.

Wie Tabelle 9. Besonders reines Argon.

Ar^+	1 : 75
Ar^{++}	1 : 6,5

Tabelle 11.

Absorption der Ionen N^+, N_2^+, Ar^+, Ar^{++} in einem Ar-N_2-Gemisch: Ar: N_2 = 1 : 2. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung in AR von $2 \cdot 10^{-4}$ auf $1{,}5 \cdot 10^{-3}$; V_1 = 80 Volt. Druck im Ionisierungsraum: $1{,}5 \cdot 10^{-3}$.

	N^+	N_2^+	Ar^{++}	Ar^+
I. Messung. .	1 : 1,2	1 : 12	1 : 2,5	1 : 14
II. Messung. .	1 : 1,2	1 : 14	1 : 2	1 : 17

Tabelle 12.

Gemisch N_2: Ar = 10 : 1. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung von $1 \cdot 10^{-4}$ auf $8 \cdot 10^{-4}$ in AR. Weg der Ionen 30 cm.

	N^+	Ar^{++}	N_2^+	Ar^+
Abschwächung	1 : 2	1 : 4,5	1 : 17	1 : 7,5

Abschwächung bei Druckerhöhung von $1 \cdot 10^{-4}$ auf $1 \cdot 10^{-3}$ (besonders genau).

	N_2^+	Ar^+
Abschwächung	1 : 30	1 : 13

In Stickstoff (Tabelle 12) werden die Ar^{++}-Ionen ebenfalls mittelstark absorbiert. Die stärkste Absorption zeigen N_2^+-Ionen, dann kommen Ar^+- und Ar^{++}-Ionen, die beide im Stickstoff etwa gleich stark absorbiert werden. Ar^+-Ionen vielleicht etwas stärker. In Ar wurden die Ar^+-Ionen hingegen sehr viel stärker absorbiert. Das Resultat der Absorptionsmessungen möchte man also folgendermaßen deuten. Ar^{++}-Ionen laden in N_2 und in Argon etwa gleich stark um. Ihre Umladung ist aber schwächer als die der Ar^+-Ionen in Ar und der N_2^+ in N_2. Wir haben nun die Umladung der Ar^{++}-Ionen nach der direkten Umladungsmethode gemessen (Tabellen 13 bis 17). Die Resultate der Absorptionsmethode werden im wesentlichen bestätigt. Es scheint allerdings so zu sein, daß die Ar^{++}-Ionen in N_2 etwas stärker umladen, als man es nach den Absorptionsmessungen erwarten dürfte.

Tabelle 13.

Umladung der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Argon.

Verhältnis $J_D : J_A$ bei $5 \cdot 10^{-4}$ Argon in ER und $1 \cdot 10^{-3}$ Argon in JR; $V_1 = 75$ Volt; $V_4 = 3$ Volt.

	Ar^{++}	Ar^+
$J_D : J_A$	$> 1:200$	1:17

Tabelle 14.

Umladung der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Argon.

Verhältnis $J_D : J_A$ bei $1 \cdot 10^{-3}$ Argon in ER und $1 \cdot 10^{-3}$ Argon in JR; $V_4 = 3$ Volt.

	Ar^{++}	Ar^+
$J_D : J_A$	1:40	1:8

Tabelle 15.

Umladung der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Argon.

Verhältnis $J_D : J_A$ bei $3 \cdot 10^{-3}$ Argon in ER und $1 \cdot 10^{-3}$ Argon in JR; $V_1 = 75$ Volt; $V_4 = 3$ Volt.

	Ar^{++}	Ar^+
$J_D : J_A$	1:16	1:1,6

Tabelle 16.

Umladung der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Stickstoff.

Verhältnis $J_D : J_A$ bei $5 \cdot 10^{-4}$ N_2 in ER und $1 \cdot 10^{-3}$ Ar in JR; $V_1 = 75$ Volt; $V_4 = 10$ Volt.

	Ar^{++}	Ar^+
$J_D : J_A$	1:20	1:35

Zu den Messungen ist im allgemeinen noch folgendes zu bemerken. Man erkennt deutlich, daß die Ausbeute an langsamen (umgeladenen) Ionen mit wachsendem Druck in ER steigt. Nur bei relativ kleinen Drucken treten Unregelmäßigkeiten auf, die offenbar daher rühren, daß im ER-Raum immer auch Fremdgase wie Hg, H_2O und Fettdämpfe enthalten sind, die sich dann schon bemerkbar machen. Bei allen Messungen wurde auch bei hohen Drucken immer geprüft, ob die Intensitäten auf die seitlichen Auffänger nur von langsamen Elektronen herrühren. Dies ergab sich immer daraus, daß die Intensitäten auf D und R bei $V_4 = 0$ oder schwach negativ (d. h. D und R schwach positiv gegen das Gehäuse) praktisch verschwanden.

Tabelle 17.

Umladung der Ar^+- und Ar^{++}-Ionen in Stickstoff.
Verhältnis $J_D : J_A$ bei $3 \cdot 10^{-3}$ N_2 in ER und $1 \cdot 10^{-3}$ Argon in JR;
$V_1 = 75$ Volt; $V_4 = 10$ Volt.

	Ar^{++}	Ar^+
$J_D : J_A$	1 : 6,5	1 : 4,5

Das Ergebnis dieser Messungen besagt also, daß Ar^{++}-Ionen in Ar und N_2 mittelstark umladen.

Diskussion der Meßergebnisse. Fliegt ein schnell bewegtes Ar^{++}-Ion an einem ruhenden neutralen Ar-Atom vorbei, so kann ein Elektron von dem ruhenden Atom zu dem schnellen Ion übergehen. Es entsteht dann ein langsam bewegtes einfach geladenes Ion und ein schnelles ebenfalls einfach geladenes Ion. Nach den Überlegungen der vorangegangenen Arbeiten wird dieser Prozeß dann mit erheblichem Wirkungsquerschnitt vor sich gehen, wenn die zur Ablösung des Elektrons notwendige Energie angenähert gleich der Energie ist, die bei der Bindung des Elektrons frei wird. Da zur Abspaltung des lockerst gebundenen Elektrons vom neutralen Argonatom 15,2 Volt notwendig sind und da bei der Bindung eines Elektrons durch ein zweifach geladenes Ar^{++}-Ion in tiefstem Zustand etwa 26 Volt frei werden, so besteht in diesem Falle nur dann Resonanz, wenn das Elektron bei dem Übergang zu dem Ar^{++}-Ion nicht in den tiefsten, sondern in einen höheren Energiezustand übergeht oder wenn das langsam bewegte Ar^+-Ion entsprechend angeregt wird.

Es gibt aber in diesem Falle noch eine andere Möglichkeit des Elektronenaustausches. Bei der Passage eines Ar^{++} an einem neutralen Ar-Atom könnten gleichzeitig zwei Elektronen von dem neutralen Atom zu dem zweifach geladenen Ion übergehen. Es entständen bei solch einem Prozeß ein langsam

bewegtes doppelt geladenes Ion und ein schnell bewegtes neutrales Atom. Man kann nun experimentell zwischen diesen beiden Möglichkeiten des Elektronenaustausches unterscheiden. Es entsteht nämlich, wenn nur ein Elektron austauscht, ein schnell bewegtes einfach geladenes Ar^+-Ion und dieses muß sich in unserer Anordnung nachweisen und von dem Ion Ar^{++} und Ar^+ unterscheiden lassen.

Dies geschieht auf folgende Weise. Laden in den Räumen AR_1 der Fig. 1 die Ar^{++}-Ionen zu Ar^+-Ionen um, so entstehen schnell bewegte Ar^+-Ionen. Diese unterscheiden sich aber von dem in JR entstandenen Ar^+-Ion dadurch, daß sie eine andere kinetische Energie haben. Bezeichnen wir das beschleunigende Potential zwischen den Blenden s_1 und s_2 mit V_3, so haben die gewöhnlichen Ar^+-Ionen, die in den Magneten eintretenden, die kinetische Energie eV_3, die durch Umladung in AR entstandenden Ar^+-Ionen haben aber praktisch die Energie $2eV_3$, weil sie als doppelt geladenes Ion V_3 passiert haben. Sie erscheinen also an einer ganz anderen Stelle im Massenspektrum. Treffen die gewöhnlichen Ar^+-Ionen beim Magnetfeld H auf den Spalt s_5, so treffen die umgeladenen Ar^+-Ionen erst bei einem um $\sqrt{2}$-mal größeren Magnetfeld auf s_5. Es sind Ionen mit der scheinbaren Masse $2m$ (m = Masse des Argons). Man kann nun das Erkennen eines solchen Maximums noch dadurch erleichtern, daß man auch noch zwischen die Blenden s_3 und s_4 ein Potential V_3' legt. Während die Lage aller gewöhnlichen Maxima im Massenspektrum (Variation des Magnetfeldes) nur von der Summe $(V_3 + V_3')$ abhängt, hängt die Lage des Maximums der ungeladenen Ionen wesentlich davon ab, wie die beschleunigende Spannung zwischen s_1 und s_2 einerseits und s_3 und s_4 andererseits verteilt wird. Wir haben auf diese Weise bisher nur Andeutungen eines solchen Maximums gefunden.

Wir haben dann noch nach folgender Methode zu zeigen vermocht, daß bei der Umladung des Ar^{++}-Ions zum Teil wenigstens Ar^+-Ionen entstehen. Läßt man die Ar^{++}-Ionen im Raume AR_2 umladen und entständen dabei schnelle Ar^+-Ionen, so besäßen diese eine kinetische Energie $2eV_3$. Legt man nun zwischen s_7 und s_6 ein Verzögerungsfeld an, welches nur etwas größer ist als V_3, so müssen die Ar^{++}-Ionen verschwinden. Etwa durch Umladung entstandene schnelle Ar^+-Ionen müßten aber gegen dieses Feld noch anlaufen können, weil ihre Energie $2eV_3$ ist und beim Durchlaufen des Verzögerungefeldes nur um eV_3 abnimmt. Wir haben solche Versuche in Argon ausgeführt. Dabei verwendeten wir eine für diesen Zweck etwas abgeänderte Apparatur. Es ergab sich mit Sicherheit, daß auch einfache Umladungen auftreten. Wegen der relativ geringen Intensität

dieser Umladungen möchten wir aber vermuten, daß doppelte Umladungen ebenfalls auftreten. Wir werden bei einer anderen Gelegenheit auf diese noch im Gange befindlichen Untersuchungen ausführlich eingehen.

Tabelle 18.

Absorption der Hg^+- und Hg^{++}-Ionen in Quecksilber. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung in AR von 10^{-6} auf $1 . 10^{-3}$.

Hg^+	1:8
Hg^{++}	1:8

Tabelle 19.

Absorption der Hg^+- und Hg^{++}-Ionen in Stickstoff. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung in AR von 10^{-6} auf $1 . 10^{-3}$ N_2.

Hg^+	1:4
Hg^{++}	1:4

Von anderen doppelt geladenen Ionen haben wir bisher nur die Umladung von Hg^{++} studiert. Es ergab sich für die Umladung von Hg^+- und Hg^{++}-Ionen in Quecksilber und in N_2 nach der Absorptionsmethode, daß beide Ionen etwa gleich stark geschwächt werden, in Hg-Dampf etwas stärker als in N_2 (siehe Tabellen 18 und 19).

Über die Natur der Remanenz und der Hysteresisverluste.

Von **N. S. Akulov** z. Zt. in Königsberg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1930.)

Es wird in Übereinstimmung mit der Erfahrung gezeigt, daß der einzelne ferromagnetische Kristall keine Remanenz und Hysteresisverluste hat und nur ein Polykristall, also ein System von Kristallen, diese Eigenschaften besitzen kann. Sie werden durch gegenseitige elastische Wirkung und Deformation der Elementarkristalle verursacht. — Hier werden die allgemeinen Formeln zur Berechnung der Energie, der Remanenz und der Hysteresisverluste eines deformierten Kristalls gegeben und eine Reihe wichtiger Eigenschaften der Ferromagnetika erklärt.

§ 1. Einleitung. Erfahrungsgemäß hat der gut ausgebildete undeformierte ferromagnetische Kristall keine Remanenz und keine Hysteresisverluste. Anders ist es mit dem polykristallinischen Eisen und Nickel, d. h. mit einem *System von Kristallen*, welche mechanisch aufeinander wirken. Bei der Erstarrung des Metalls sowie bei der Kaltbearbeitung entstehen immer innere Spannungen und damit Verzerrungen des Gitters. Außerdem zeigen zahlreiche Messungen verschiedener Forscher, daß die Hysteresisverluste Koerzitivkraft und Remanenz sowie auch Magnetostriktion und Barkhauseneffekt, also eine ganze Reihe wichtiger Eigenschaften, von der Verzerrung der Ferromagnetika abhängen. Interessant von diesem Gesichtspunkt aus sind die Versuche von Forrer*, der die Hysteresisfläche des Nickels durch elastische Deformationen des Materials stark vergrößert und einem Rechteck sehr viel ähnlicher gemacht hat. Um die Natur dieser Erscheinungen zu verstehen, muß man also die energetischen Eigenschaften eines deformierten Kristalls betrachten**.

* W. Forrer, C. R. **180**, 1253, 1394, 1925.

** Über die Unfähigkeit der Weisschen Theorie, die Hysteresisverluste zu erklären, siehe meine frühere Mitteilung (ZS. f. Phys. **64**, 559, 1930). Daß sich die Hysteresisverluste im allgemeinen durch Kristallgitterdefekte erklären lassen (siehe N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930). In der letzten Zeit wurde von R. Becker (R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930) ein Versuch gemacht, die Hysteresis bei Anwendung der von uns gegebenen Theorie des verzerrten Gitters näher zu behandeln. Doch geht er von der Weissschen Annahme aus, daß auch der undeformierte Kristall immer eine Remanenz gleich der Sättigung $J_{\text{Sätt.}}$ besitzt. Außerdem nimmt er dabei an, daß der Kristall energetisch isotrop ist (keine Richtungen leichter und schwerer Magnetisierung!), was nicht nur der Erfahrung, sondern der Weissschen Theorie selbst widerspricht.

§ 2. Remanenz. *a*) Der stabile Zustand eines undeformierten Einkristalls, ohne Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes, ist der unmagnetisierte Zustand ($J = 0$). Er entspricht also dem Minimum der inneren Energiedichte des Kristalls. Magnetisiert man jetzt den Kristall bis zur Magnetisierung J, so wächst seine innere magnetische Energiedichte auf eine Größe $T = T(J) = \int_0^J H dJ$. Man kann diese Vermehrung durch die Fläche des H—J-Diagramms bestimmen, die begrenzt wird von drei Kurvenstücken, 1. der Magnetisierungskurve selbst, 2. der durch die gegebene Magnetisierung J gelegten Parallelen zur H-Achse, und 3. der J-Achse. Dieser Energiezuwachs ist unter Benutzung der Messungsergebnisse von K. Honda und Mashiyama* als Funktion von J in Fig. 1 aufgetragen. Diese Kurve hat nur ein Minimum, nämlich für $J = 0$, welches dem stabilen Zustand entspricht.

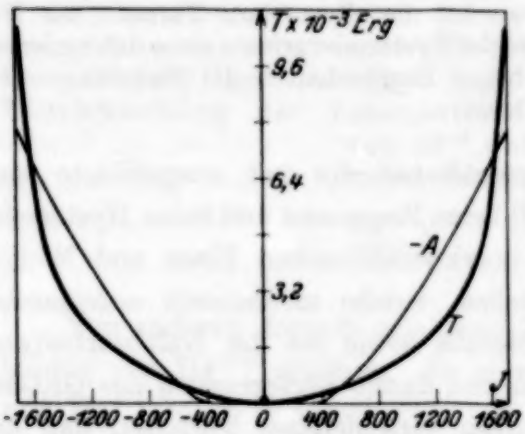


Fig. 1.

b) Nun möge der Kristall der Wirkung einer konstanten Druckkraft F unterworfen werden. Da er infolge der Magnetisierung im allgemeinen in beliebiger Richtung, also auch in der F-Richtung, eine Längenänderung erleidet, so leistet jetzt das äußere Magnetfeld nicht nur Arbeit für die Vermehrung der inneren Energiedichte des Kristalls, sondern auch gegen die Druckkraft F, nämlich

$$A = F \cdot \lambda, \tag{1}$$

wo λ den relativen Längenzuwachs des Kristalls in der F antiparallelen Richtung infolge der Magnetisierung bedeutet. Diese Arbeit wird also positiv, wenn F und λ entgegengesetzt, und negativ, wenn sie gleich gerichtet sind. Sie ist für $F = 4$ kg/mm² als Funktion von J auch in Fig. 1 aufgetragen; dabei wurden für λ die Messungsergebnisse von Webster** benutzt.

Man muß jetzt zwei Fälle unterscheiden, 1. den der konstanten Deformation und 2. den der konstanten Druckkräfte . Im ersten Falle wird

* K. Honda und W. Mashiyama, Scienc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **15**, 755, November 1926.

** W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 570, 1925.

die Vermehrung der inneren magnetischen Energiedichte bei der Magnetisierung eines deformierten Kristalls im allgemeinen eine andere sein als im Falle der Magnetisierung eines undeformierten Kristalls (siehe § 4).

Anders ist es im Falle konstanter Druckkräfte; dann wird die Veränderung der inneren Energiedichte des Kristalls bei der Magnetisierung die gleiche wie im Falle $F = 0$ (siehe § 5). Mit anderen Worten: T ist von F unabhängig. Die gesamte Arbeit des äußeren Magnetfeldes wird also im Falle $F = \text{const.}$ der Summe $T + A$ gleich sein.

Bis jetzt betrachten wir F als eine äußere Kraft und A als eine mechanische Arbeit gegen diese Kraft. Betrachtet man aber den Kristall und die Körper, welche die Druckkraft F verursachen, als ein energetisch abgeschlossenes System, so wird die Summe $T + A$ die *innere* Energiedichte des *Systems* bedeuten, d. h.

$$U_i = T + A. \tag{2}$$

Ein solches System haben wir z. B. im Falle des polykristallinischen Eisens oder Nickels, wo die Elementarkristalle selbst die gegenseitigen Spannungen verursachen. Die Kurve für $U_i = T + A$ ist in Fig. 2 gegeben. Aus dieser Kurve sieht man, daß die innere Energiedichte des deformierten Kristalls drei Minima und zwei Maxima besitzt, d. h. daß der Kristall jetzt drei stabile und zwei unstabile Gleichgewichtszustände hat. Einer von diesen stabilen Zuständen entspricht wieder dem unmagnetisierten Zustand $J = 0$, *die beiden anderen ergeben positive und negative Remanenz* ($\pm J_{\text{rem}}$).

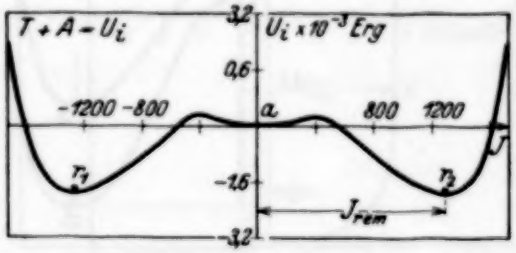


Fig. 2.

Nur der deformierte Kristall kann also remanente Magnetisierung haben.

Dabei gibt es immer einen Grenzwert der Spannung F, bis zu dem noch keine Minima der Energiedichte U_i auftreten (außer für $J = 0$) und also keine Remanenz besteht.

Der kleinste Wert der Druckkraft F in einer vorgegebenen Richtung, für welchen Remanenz auftritt, soll mit F_r' bezeichnet werden.

In unserem Falle $F = 4\ \text{kg/mm}^2$ und bei der Magnetisierung in der tetragonalen Achse ist die Remanenz

$$J_{\text{rem}} = 1300\ \text{CGS}.$$

Bei kleinen Spannungen gibt es keine Remanenz; bei genügend großer Spannungskraft F ist

$$J_{\text{rem}} = J_{\text{sätt}}.$$

§ 3. Hysteresis. Ganssche reversible Magnetisierung. Barkhausen-effekt. Arkadieweffekt. Wir gehen jetzt zur Betrachtung des Ummagnetisierungsprozesses und der Hysteresisverluste über.

Befindet sich der Kristall in einem homogenen konstanten Magnetfeld H, so ist die äußere Energie des Kristalls $U_a = -HJ$, wo J die Magnetisierungsintensität in der Feldrichtung bedeutet. Die gesamte Energiedichte des deformierten Kristalls im äußeren Magnetfelde wird also gleich der Summe $U_i + U_a$ sein. Man erhält für diese Summe $U_i + U_a$ als Funktion von J also eine Kurve, die sich aus der U_i-Kurve durch Scherung um den Winkel α ergibt, wo $\operatorname{tg}\alpha = H$ ist. Auf diese Weise wurden in Fig. 3 die Energiekurven für $H = 1{,}5$ und $H = 3{,}8$ Gauß konstruiert.

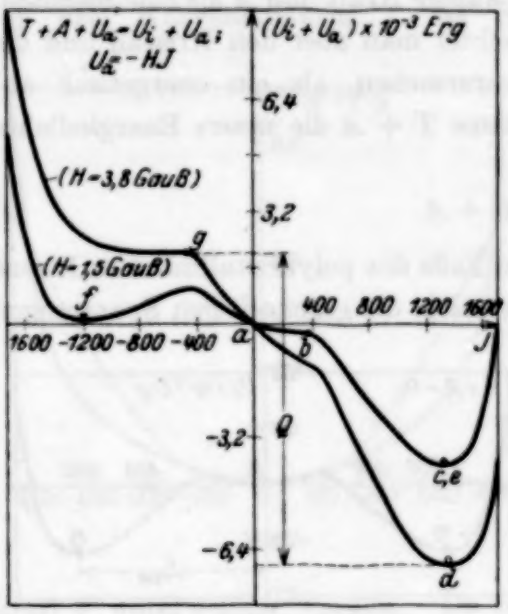


Fig. 3.

Im ersten Falle besitzt der Kristall jetzt nur noch zwei stabile Magnetisierungszustände anstatt der drei der Fig. 2. Die Stabilität des Zustandes $J = 0$ ist also durch den Einfluß des äußeren Feldes aufgehoben. Befand sich der Kristall am Anfang im unmagnetisierten Zustand, so wird der Endzustand $J = 1320$ sein. Man hat dann den „irreversiblen" Magnetisierungsprozeß auf der jungfräulichen Kurve.

a) Wird die Stärke des äußeren Magnetfeldes kleiner als der kritische Wert H'_{krit} *, so kann die Magnetisierungsintensität nicht über die unstabile Gleichgewichtslage hinkommen. Man erhält dann die von R. Gans eingeführte „reversible Magnetisierung".

Befindet sich der Kristall am Anfang in dem r-Zustand (siehe Fig. 2), so erhält man auch bei $H = H'_{krit}$ und $F = 4$ kg/mm² nur „reversible" Magnetisierung. In diesem Falle wird der irreversible Magnetisierungsprozeß schon bei einer anderen äußeren Feldstärke $H = H''_{krit}$ erhalten. In unserem Falle ($F = 4$ kg/mm² ist $H''_{krit} = 3{,}8$ Gauß). Für den Einkristall spielt H''_{krit} die Rolle der Koerzitivkraft. Wird das äußere Magnet-

* Kritisch ist derjenige Wert H', für den das Minimum in der Nähe von $J = 0$ verschwindet, und unterhalb dessen die Vorgänge reversibel sind.

feld etwas stärker als H''_{krit}, so tritt Ummagnetisierung des Kristalls ein, dabei geht die Energiemenge Q in Hysteresiswärme über. Bei einseitiger Ummagnetisierung beträgt sie $Q = 8000$ Erg/cm³ (siehe Fig. 3); bei dem Kreisprozeß wird sie also ungefähr 16000 Erg/cm³ betragen. Wird die Druckkraft F größer als 4 kg/mm², so erhält man größere Hysteresisverluste. Der Verlauf der Magnetisierungskurven für den undeformierten und den deformierten Kristall wird durch die Fig. 4a bzw. 4b dargestellt.

b) Wird der kritische Wert H''_{krit} des äußeren Magnetfeldes bei welchem die reversible Magnetisierung in die irreversible übergeht, erreicht, so steigt

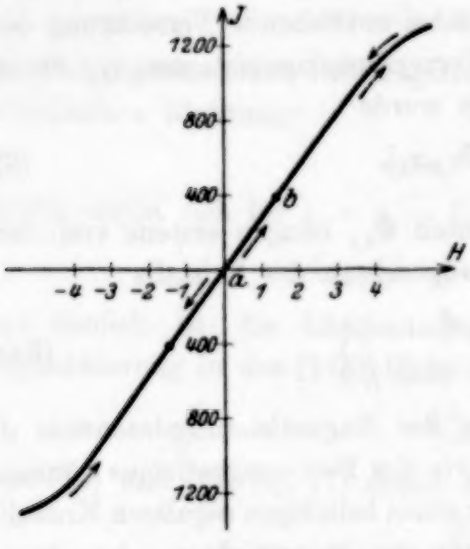


Fig. 4a.

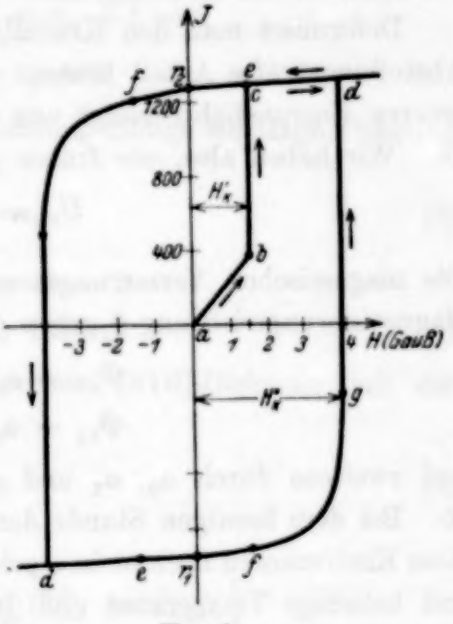


Fig. 4b.

die Magnetisierung sprungweise (Fig. 4b) *von b nach c*. Man erhält dabei erstens einen plötzlichen Sprung der magnetischen Induktion, welcher mit Hilfe einer Spule und eines Telephons bemerkt werden kann (Barkhausen-effekt), und zweitens infolge des Sprunges der Magnetostriktion einen plötzlichen mechanischen Impuls, welcher mit Hilfe einer Membran unmittelbar durch das Gehör beobachtbar ist (Arkadieweffekt)*.

c) Im Falle $H''_{krit} < H < H''_{krit}$ ergibt sich, wie schon früher gesagt wurde, im allgemeinen noch keine Ummagnetisierung des Elementarkristalls bei gegebener Druckkraft F. Klopft man aber das Eisenstück, so erhält man bei genügend starkem Schlage im Elementarkristall für kurze Zeit „temporäre" Spannungen, die den Grenzwert H''_{krit} erniedrigen können, und damit die Ummagnetisierung verursachen. Dieses ist der

* W. Arkadiew, C. R. **184**, 1233, 1927.

bekannte Schulversuch, große Remanenz zu erzeugen. Umgekehrt, klopft man einen permanenten Magneten ohne Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes, so führt dasselbe Verfahren zur Entmagnetisierung.

§ 4. Magnetische Verzerrungsenergie im Falle konstanter Deformation des Kristalls. Die Hauptursache aller dieser Erscheinungen besteht selbstverständlich darin, daß es zwischen den Atomen, oder besser gesagt, Ionen eines ferromagnetischen Kristalls nicht nur magnetische *Richt*kräfte gibt, sondern auch Anziehungs- und Abstoßungskräfte, und diese zwei Arten der Kopplungskräfte sind nicht unabhängig voneinander und von der Deformation des Kristallgitters.

Deformiert man den Kristall, so muß man gegen diese magnetischen Abstoßungskräfte Arbeit leisten. Die dabei entstehende Vermehrung der inneren Energiedichte hängt von den Verzerrungskomponenten τ_{ij} linear ab. Wir haben also, wie früher gezeigt wurde*,

$$U_d = \sum_{ij} \Phi_{ij}\, \tau_{ij}. \tag{3}$$

Die magnetischen Verzerrungskomponenten Φ_{ij} hängen erstens von der Magnetisierungsrichtung $\mathfrak{s}$ gegen die Hauptachsen des Kristalls

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{ii} &= a_0 + a_1 s_i^2 \\ \Phi_{ij} &= a_2 s_i s_j \quad (i \neq j) \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

und zweitens durch a_0, a_1 und a_2 von der Magnetisierungsintensität J ab. Bei dem heutigen Stande der Theorie des Ferromagnetismus können diese Koeffizienten noch nicht a priori für einen beliebigen regulären Kristall und beliebige Temperatur und Intensität der Magnetisierung berechnet werden, aber sie können leicht durch die experimentell beobachteten Größen der Magnetostriktion bestimmt werden. Dann erhält man die Formeln, welche bei beliebiger Deformation, Intensität und Richtung der Magnetisierung gelten. Die Aufgabe der Berechnung der Verzerrungsenergie des Kristalls läßt sich also praktisch bis zu Ende durchführen.

Dazu benutzen wir erst die allgemeine Formel für die relative Längenänderung des Kristalls in der Richtung $\mathfrak{s}$ bei der Magnetisierung in der Richtung $\mathfrak{v}$ (33a der *ersten* Mitteilung)**:

$$\lambda = \varkappa_0 - \varkappa_1 (s_1^2 v_1^2 + s_2^2 v_2^2 + s_3^2 v_3^2) - 2\varkappa_2 (s_1 s_2 v_1 v_2 + s_2 s_3 v_2 v_3 + s_3 s_1 v_3 v_1). \tag{4}$$

Dabei sind die Koeffizienten $\varkappa_i$ mit den Koeffizienten a_i verknüpft durch die Formeln (32a) der ersten Mitteilung. Im Falle, daß der betrachtete

* N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928 (Formel 29).

** N. S. Akulov, ebenda S. 389. In der ersten Mitteilung ist der Faktor 2 infolge eines Druckfehlers fortgelassen.

reguläre Kristall praktisch als *elastisch* isotrop angesehen werden kann, nehmen diese Formeln folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_0 &= -\frac{1-2\sigma}{E}a_0 + \frac{\sigma}{E}a_1, \\ \varkappa_1 &= \frac{1+\sigma}{E}a_1, \\ \varkappa_2 &= \frac{4(1+\sigma)}{E}a_2, \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

wo E den Elastizitätsmodul und σ den Poissonschen Modul bedeuten.

Nun folgt aus der Formel (3) bei $s_1 = v_1 = 1$ und

$$s_2 = s_3 = v_2 = v_3 = 0$$

für die Längenänderung in tetragonaler Richtung infolge der Magnetisierung in derselben Richtung:

$$\lambda_{100} = \varkappa_0 - \varkappa_1. \tag{5}$$

Weiter ergibt sich für $s_i = v_i = 1/\sqrt{3}$:

$$\lambda_{111} = \varkappa_0 - \tfrac{1}{3}(\varkappa_1 + 2\varkappa_2), \tag{6}$$

und ähnlich ist die Längenänderung in der [010]-Richtung bei der Magnetisierung in der [100]-Richtung:

$$\lambda^{\perp}_{100} = \varkappa_0. \tag{7}$$

Aus (4a) und (5), (6), (7) erhält man:

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= -\frac{E}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}(\lambda^{\perp}_{100} + \sigma\lambda_{100}), \\ a_1 &= \frac{E}{1+\sigma}(\lambda^{\perp}_{100} - \lambda_{100}), \\ a_2 &= \frac{1}{4}\frac{E}{1+\sigma}(2\lambda_{100} + \lambda^{\perp}_{100} - \lambda_{111}). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Da die Größen λ_{100}, $\lambda^{\perp}_{100}$, λ_{111} schon gemessen worden sind, gestattet die Formel (3) zusammen mit (3a) und (8), die Verzerrungsenergie bei gegebener Deformation τ_{ij} auszuwerten. Nimmt man z. B. an, daß alle Verzerrungskomponenten außer τ_{11} verschwinden, so erhält man bei der Magnetisierung in der [010]-Richtung ($S_2 = 1$, $S_1 = S_3 = 0$):

$$U_d = -\frac{E}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}(\lambda^{\perp}_{100} + \sigma\lambda_{100})\,\tau_{11}, \tag{9}$$

wobei $(\lambda^{\perp}_{100} + \sigma\lambda_{100})$ der Größenordnung nach 10^{-5} für die Sättigungsmagnetisierung beträgt. Man sieht, daß schon bei der Deformation

$|\tau_{11}| = 0{,}05\%$, die Verzerrungsenergie dem Betrage nach größer als die Magnetisierungsarbeit des freien Kristalls ist.

Aus diesem Grunde spielt die Verzerrungsenergie des Kristalls eine so große Rolle für verschiedene ferromagnetische Erscheinungen.

Man muß dabei bemerken, daß wir zur Erklärung der Remanenz und Hysteresis in § 2 den Fall konstanter Druckkraft benutzt haben. Ebensogut hätten wir auch den Fall konstanter Deformation bei Anwendung der Formel (3) heranziehen können. Wir wären dann zu analogen Resultaten gekommen.

§ 5. Arbeit gegen äußere Druckkräfte. Wir müssen jetzt zeigen, daß die Magnetostriktion des Kristalls als Funktion von J von der Deformation des Kristalls unter Einfluß der mechanischen Druckkräfte nicht abhängt, und daß nur dadurch, daß die Beziehung zwischen J und der äußeren Feldstärke H verändert wird, sich auch die Abhängigkeit zwischen λ und H ändert.

Diese Frage ist von Wichtigkeit für die Berechnung der Magnetisierungsarbeit des deformierten Kristalls, besonders bei konstanten äußeren Spannungen F_{ik} und also auch für die Berechnung der Hysteresisverluste in diesem Falle.

Bei dem Kristall mit freien Grenzen haben wir nur zwei Arten der Energie, welche die Kristallform bestimmen, nämlich die magnetische Verzerrungsenergiedichte (3) und die elastische Energiedichte ω. Wirken jetzt auf die Grenzflächen des Kristalls äußere Druckkräfte F_{ij}, so muß man zur Verzerrungsenergiedichte U_d die potentielle Energie dieser Kräfte

$$A = \sum F_{ij}\tau_{ij} \tag{10}$$

hinzufügen.

Der Gleichgewichtszustand wird jetzt aus den Bedingungen

$$\frac{\partial}{\partial \tau_{ij}}(U_d + \omega + A) = 0 \tag{11}$$

bestimmt, wo die Summen $U_d + A = \Sigma(\Phi_{ij} + F_{ij})\tau_{ij}$ linear, aber die elastische Energiedichte ω quadratisch von den τ_{ij} abhängt. Man erhält also nach (11) wieder wie im Falle $F_{ij} = 0$ lineare Gleichungen, welche die τ_{ij} bestimmen. Dabei kann man τ_{ij} zerlegen in zwei Teile:

$$\tau_{ij} = \varepsilon_{ij} + \lambda_{ij}, \tag{12}$$

wo die ε_{ij} nur von F_{ij} und die λ_{ij} von Φ_{ij} abhängen. Dabei gilt:

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{\lambda_{ij}} = \frac{F_{ij}}{\Phi_{ij}}. \tag{13}$$

Setzt man $F_{ij} = 0$, so erhält man $\varepsilon_{ij} = 0$. Mit anderen Worten: die λ_{ij} sind die Verzerrungskomponenten infolge der Magnetisierung des Kristalls mit freier Oberfläche, während ε_{ij} die Deformationskomponenten unter dem Einfluß der äußeren Druckkräfte sind.

Da nur die λ_{ij}, nicht die ε_{ij} von den Φ_{ij} und also von der Magnetisierungsintensität J abhängig sind, so ergibt sich nach (12) für einen deformierten Kristall (F_{ij} = konstant) dieselbe funktionelle Abhängigkeit der Magnetostriktion von der Magnetisierungsintensität J wie für den Kristall mit freier Oberfläche ($F_{ij} = 0$).

Die Ableitungen von ω nach τ_{ij} müssen gemäß (11) den Ableitungen von $U_d + A$ entgegengesetzt gleich sein. Da außerdem, wie schon früher gesagt wurde, ω eine quadratische und $U_d + A$ eine lineare Funktion von τ_{ij} ist, so ergibt sich nach dem Eulerschen Satz über homogene Funktionen:

$$U_d + A = -2\omega. \tag{14}$$

Daraus folgt für die gesamte Energie des Systems:

$$U_i = U_d + A + \omega = \tfrac{1}{2}(U_d + A) = \tfrac{1}{2}\sum_{ij}(\varphi_{ij} + F)\,\tau_{ij}. \tag{15}$$

Setzt man jetzt τ_{ij} aus (12) in (15) ein, so erhält man wegen (13):

$$U_i = \tfrac{1}{2}\sum_{ij}\Phi_{ij}\lambda_{ij} + \tfrac{1}{2}\sum_{ij}F\,\varepsilon_{ij} + \sum F_{ij}\lambda_{ij}. \tag{16}$$

Die erste Summe hier ist die Vermehrung der elastischen Energie bei der Magnetisierung des freien Kristalls ($F_{ij} = 0$).

Die zweite Summe ist die von der Magnetisierungsintensität unabhängige Arbeit der Druckkräfte bei der Deformation des Kristalls bei konstanter Magnetisierungsintensität (J = const).

Nur die dritte Summe bedeutet die Vermehrung der Magnetisierungsarbeit des Kristalls bei Vorhandensein der äußeren Druckkräfte F_{ij}. Ist also $T = \int_0^J H\,dJ$ die Magnetisierungsarbeit des freien Kristalls, so wird die Magnetisierungsarbeit eines belasteten Kristalls (F_{ij} = const)

$$T_F = T + \sum F_{ij}\lambda_{ij} \tag{17}$$

sein.

Aus (16) folgt als spezieller Fall die bei der Konstruktion der inneren Energiedichte U_i des Kristalls (Fig. 2) benutzte Formel (1).

§ 6. Hysteresisfreie Ferromagnetika. Aus dieser Theorie erhält man folgende zwei Regeln zur Herstellung solcher Ferromagnetika, welche möglichst kleine Hysteresis besitzen.

1. Man muß das Material thermisch so bearbeiten, daß die inneren elastischen Spannungen in ihm möglichst klein werden.

2. Zur Herstellung hysteresisfreier Ferromagnetika muß man solche Legierungen benutzen, deren Einkristalle verschwindend kleine Magnetostriktion besitzen.

Denn dann werden die Summen $\sum_{ij} F_{ij}\lambda_{ij}$ und $\sum_{ij} \Phi_{ij}\tau_{ij}$ gleich Null sein.

Es ist aber dabei wohl zu unterscheiden zwischen der Magnetostriktion des Einkristalls λ und der des Polykristalls $\bar{\lambda}$. Die Längenänderung des Polykristalls erhält man nämlich durch Mittelwertbildung über die Längenänderungen der einzelnen Elementarkristalle*. Diese können infolge der unregelmäßigen Lagen der Hauptachsen der Elementarkristalle gegen das äußere Magnetfeld teils positiv und teils negativ sein; dann kann der Mittelwert $\bar{\lambda}$ verschwinden, und man erhält für den Polykristall im Mittel keine Längenänderung. Die Bedingung für Hysteresisfreiheit ist aber, daß λ für alle Richtungen der Elementarkristalle Null ist, und nicht etwa nur $\bar{\lambda} = 0$. Deshalb ist das Verschwinden der Magnetostriktion des Polykristalls für das Verschwinden der Hysteresisverluste nicht ausreichend, aber notwendig, besonders wenn die inneren Spannungen nicht vollkommen aufgehoben sind. Denn es ist klar, daß, wenn die Magnetostriktion des Einkristalls für verschiedene Richtungen gegen seine Hauptachsen gleich Null ist, auch die Längenänderung des Polykristalls verschwindet, aber nicht umgekehrt. Als ein Beispiel dafür, daß *vollkommen* hysteresisfreie Ferromagnetika, d. h. solche, welche auch bei Vorhandensein innerer Spannungen keine Hysteresis besitzen, auch verschwindend kleine Magnetostriktion haben, nehmen wir Permalloy. Diese Legierung besteht ungefähr aus 78% Nickel und 22% Eisen. Aus der Kurve für die Längenänderung der Fe—Ni-Legierungen als Funktion der Konzentration sieht man, daß tatsächlich bei einer Konzentration von ungefähr 76% Ni und 24% Fe die Magnetostriktion verschwindet**. Die Volumenänderung ist auch verschwindend klein.

Da die notwendige Bedingung für Hysteresisfreiheit das Verschwinden der Magnetostriktion in allen Richtungen des Einkristalls ist, ergibt sich aus der Formel (4), daß die drei Koeffizienten $\varkappa_0$, $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ einzeln verschwinden; diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Längenänderung des

---

* Die Berechnung bei Benutzung des früher von mir aufgestellten Anisotropiegesetzes wird demnächst mitgeteilt werden. Aus ihr ergibt sich unter anderem auch theoretisch der Villaripunkt.

** K. Honda, Magnetic properties of Matter, S. 108. Tokyo (Japan) 1928.

Kristalls in drei beliebigen, aber kristallographisch verschiedenen Richtungen (bei gegebener Magnetisierungsrichtung, welche nicht mit einer Hauptachse zusammenfällt) Null wird.

§ 7. Verschwindend kleine Remanenz trotz großer Hysteresisverluste. Auf Grund der hier gegebenen Betrachtungen kann man erwarten, daß im allgemeinen auch solche Ferromagnetika hergestellt werden können, welche keine Remanenz, wohl aber Hysteresisverluste besitzen. Um das

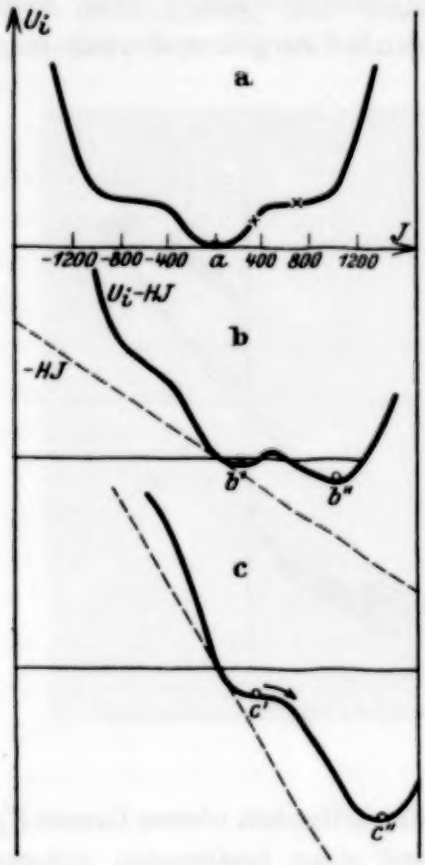


Fig. 5.

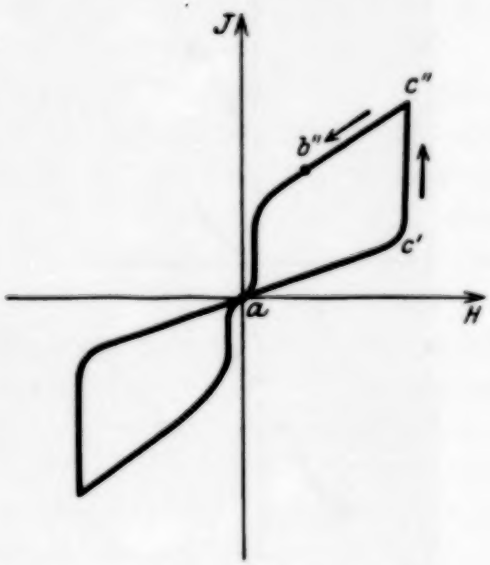


Fig. 6.

zu verstehen, haben wir in Fig. 5a eine Energiekurve U_i analog der Fig. 2, nur für kleinere Druckkraft als dort, konstruiert. Aus ihr ergibt sich in den Fig. 5b und 5c durch Scherung unter dem Einfluß zweier verschiedener äußerer Felder H die Gesamtenergie $U_i + U_a = U_i - HJ$.

Die Bedingung für das Auftreten der Remanenz ist das Vorhandensein eines Minimums der Energie für $J \neq 0$, d. h.

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial J}\right)_{J \neq 0} = 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial U_i}{\partial J}\right)_{J = J_{sätt}} \lessgtr 0. \tag{18}$$

Die gegebenen Kurven ergeben also jetzt keine Remanenz. Die Bedingung für das Auftreten der Hysteresisverluste ist aber das Vorhandensein der Wendepunkte

$$\left(\frac{\partial^2 U_i}{\partial J^2}\right)_{J \neq 0} = 0. \tag{19}$$

Denn in diesem Falle hat zwar die Energiekurve für den Fall $H = 0$ keine andere Minima außer dem im Punkte $J = 0$, aber im Falle $H \neq 0$ hat die gescherte Kurve schon die Minima für andere Punkte der J-Achse und dazwischen Maxima. Man erhält also Hysteresisverluste (aber keine Remanenz). Die diesen Bedingungen genügende Energiekurve erhält man,

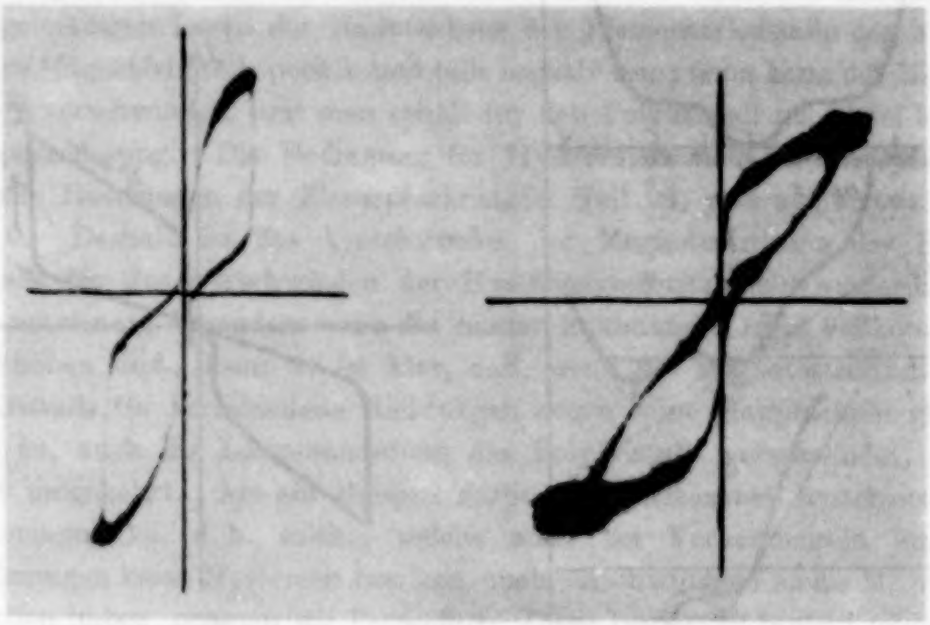


Fig. 7.

wenn die Druckkraft zwischen einer bestimmten kritischen oberen Grenze F_k', die schon früher (§ 2) eingeführt war, und einer bestimmten unteren Grenze F_k'' liegt. F_k'' ist dabei der kleinste Wert der Druckkraft, für den die Energiekurve Wendepunkte hat. Die den Energiekurven (Fig. 5) entsprechende Hysteresisschleife ist in Fig. 6 aufgetragen. Dabei entspricht $ab'c'c''$ dem aufsteigenden, $c''b''ad$ dem absteigenden Ast der Hysteresiskurve. Dieselben Buchstaben sind an den entsprechenden Stellen der Fig. 5 eingetragen.

Die so erhaltene Hysteresisschleife erinnert so gut wie gar nicht an eine gewöhnliche Hysteresiskurve.

Nachdem ich dies Resultat theoretisch abgeleitet hatte, machte mich Herr Prof. Gans darauf aufmerksam, daß solche ungewöhnliche Hysteresis-

schleifen wirklich im Laufe der letzten Jahre beobachtet worden sind, und zwar an der Legierung Perminvar*.

Als Beleg gebe ich in Fig. 7 die Photographien von Hysteresisschleifen wieder, welche mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen von Elmen aufgenommen wurden. Wie man sieht, gibt die theoretische Kurve alle charakteristischen Züge dieses Oszillogramms wieder.

Königsberg (*Pr.*), II. Physikalisches Institut der Universität.

* G. W. Elmen, Bell Telephone Laboratories, Juni 1929; siehe auch U. Meyer, Phys. ZS. 18, 919, 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Technischen Institut zu Leningrad.)

Elektrische Entladungen in Kristallen.

Von **Lydia Inge** und **Alexander Walther** in Leningrad.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1930.)

Werden dielektrische Kristalle, z. B. Steinsalz, Stoßspannungen von kurzer Dauer unterworfen, so lassen sich in ihnen eigentümliche Teilentladungen beobachten, die ganz bestimmt kristallographisch orientiert sind. Die Richtungen, denen die Entladungen folgen, hängen von der kristallographischen Struktur des Stoffes ab.

Wie bekannt, nehmen bei stoßartiger Beanspruchung die Durchschlagsspannungen von festen Isolatoren bei einer Kürzung der Stoßdauer zu. Es ist uns gelungen, zu zeigen, daß diese Erhöhung dadurch hervorgerufen wird, daß bei den kurzen Stößen der Durchschlag wohl beginnt, nicht aber Zeit hat, sich durch den ganzen Isolator hindurchzufressen. Es lassen sich folglich in den Isolatoren bei geeigneten Bedingungen unvollendete Durchschläge, „Teildurchschläge", beobachten, die gewisse Schlüsse auf den Mechanismus der elektrischen Entladungen in festen Isolatoren zu ziehen erlauben. Besonders merkwürdige Erscheinungen ergeben sich in den Kristallen. Trotzdem die Untersuchung noch bei weitem nicht vollendet ist, halten wir es für möglich, das schon vorhandene Material zu veröffentlichen.

§ 1. *Versuchsanordnung.* Für die Erzeugung der Stoßspannungen diente eine Kondensatorschaltung, wie sie für solche Zwecke gewöhnlich angewandt wird. Wir verzichten darauf, die Stoßanordnung zu beschreiben und verweisen auf unsere früheren Arbeiten, in denen die Anordnung ausführlich besprochen wird*. Das Schema, das wir anwandten, erlaubte, Einzelstöße zu bekommen, deren Dauer zwischen $3 \cdot 10^{-8}$ und 10^{-6} sec lag, ferner wiederholte abklingende Stöße eines Zeichens und hochfrequente gedämpfte Schwingungen, die einer Wellenlänge von etwa 60 m entsprachen. In einigen Fällen kam außer Stoßspannungen auch Wechselspannung von 50 Hertz zur Anwendung.

Obwohl die Erscheinung des Teildurchschlags auch bei einem gewöhnlichen Randdurchschlag (plattenförmiger Prüfling, ebene Elektroden unter Öl) beobachtet werden konnte, ließ sich erwarten, daß der ganze

* L. Inge und A. Walther, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 410, 1929.

Vorgang in dem Falle besonders gut zu beobachten wäre, wenn man von Anfang an zu einem stark inhomogenen elektrischen Felde seine Zuflucht nahm. Wir wählten die Anordnung Spitze gegen Ebene; der Prüfling selbst war plattenförmig. Diese Elektrodenanordnung hatte auch noch den Vorteil, daß bei ihr die Stelle genau fixiert wurde, wo die Entladung beginnen mußte. Nachteilig für die Methodik war, daß die Feldstärke an der Spitze nicht zu berechnen war. Ein scharf inhomogenes, bekanntes elektrisches Feld in einem Kristall zu schaffen, ist aber eine experimentell recht schwierige Aufgabe, von der wir bis jetzt absahen, um so mehr, als es sich mehr um qualitative als quantitative Versuche handelte. Daß das Feld an der Spitze jedenfalls bestimmt war und sich nicht von einem Falle zum anderen stark veränderte, zeigt der Umstand, daß bei wiederholten Messungen die Ergebnisse gut übereinstimmten.

Als Einbettungsmedium wurde gewöhnlich Mineralöl angewandt, obwohl auch andere isolierende Flüssigkeiten, wie z. B. Xylol, mit Erfolg benutzt werden konnten. In Luft ließen sich die Versuche nicht ausführen, da sich dabei von der Spitze aus gleitende Entladungen ausbildeten, die die Feldstärke an der Spitze dermaßen herabsetzten, daß überhaupt keine Teilentladungen im Kristall zu beobachten waren.

Die meisten Versuche wurden an Steinsalzkristallen ausgeführt; außerdem wurde noch untersucht: Kalkspat ($CaCO_3$), Fluorit (CaF_2), Aragonit ($CaCO_3$), Baryt ($BaSO_4$), Beryll und Sylvin (KaCl).

Um ein genaueres Studium zu ermöglichen, wählten wir bei unseren Versuchen solche Bedingungen, bei denen sich die Entladung verhältnismäßig langsam in das Innere des Prüflings hineinfraß. Diese Bedingung wurde erfüllt, wenn man eine mäßige Spannung wählte und den Prüfling einer großen Anzahl von Stößen aussetzte. In den Versuchen, die weiter unten besprochen werden, betrug die Stoßzahl meistens 50 bis 200.

§ 2. *Entladungserscheinungen in Steinsalz.* Steinsalz hat, wie bekannt, eine kubische Struktur, wobei die Spaltungsflächen mit den Flächen des Würfels zusammenfallen. Wurde eine vollkommen durchsichtige Steinsalzplatte von 1 bis 2 cm Dicke zwischen der spitzen und der ebenen Elektrode eingeklemmt, unter Öl gebracht und Stoßspannungen von 50 bis 80 kV Scheitelwert angelegt, so ließ sich in der Platte eine gelb leuchtende Entladung beobachten, die an der Spitze anfing und sich mit jedem Stoß weiter in das Innere des Kristalls ausbreitete. Nach der Entladung hinterblieben im Kristall fadenförmige Kanäle, so daß der Weg der Entladung bequem verfolgt werden konnte. In dem Falle, wo die Platte durch natürliche Spaltungsflächen (Würfelflächen) begrenzt war, bildeten sich ge-

wöhnlich vier Entladungsbahnen aus, deren Projektionen auf die Würfelebenen mit der Oberfläche der Platte bei Stoßspannungen einen Winkel von 45° bildeten, wie dies aus Fig. 1 (Mitte) zu sehen ist. Von oben gesehen bildeten die vier Entladungsbahnen ein Kreuz, dessen Äste die Winkel zwischen den Kanten halbierten (vgl. Fig. 2). Die bevorzugte Richtung, in der sich die elektrische Entladung im Steinsalzkristall ausbreitete, ist diejenige der Würfeldiagonale. Diese Regel wurde freilich nicht ausnahmslos erfüllt; manchmal ließen sich auch Entladungen beobachten, die längs

Fig. 1. Steinsalz. Schichtdicke 17 mm. Links Wechselspannung 42 kV_{eff}. Mitte und Rechts Stoßspannungen von $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ sec Dauer. Spannung 50 kV. Mitte Spitze positiv. Rechts Spitze negativ. Seitenansicht. Auffallendes Licht. Vergrößerung 3fach.

den Flächendiagonalen des Würfels gerichtet waren, niemals kam aber die Richtung der Kanten des Würfels vor.

In einer Steinsalzplatte, die senkrecht zu der Würfeldiagonale geschliffen war, ließ sich dem Vorhergesagten zufolge nur eine Entladungsbahn erwarten, die senkrecht zu der Oberfläche der Platte gerichtet war (die Richtung der Würfeldiagonale). Die Entladung entwickelte sich auch tatsächlich in dieser Richtung; ihr folgten aber fast immer drei weitere Entladungen, die längs den Flächendiagonalen verliefen (wie leicht einzusehen ist, treffen sich in jedem Punkt der Oberfläche der geschliffenen Platte, die mit der Oktaederfläche identisch ist, drei Flächendiagonalen). Die Figur, die sich ergibt, wenn man die Entladungsbahnen von der Oberfläche der Platte aus in der Richtung des Feldes betrachtet, ist in Fig. 3 zu sehen.

Die Polarität der Spitze ist von Bedeutung. Bei positiver Spitze und unter im übrigen gleichen Bedingungen (gleiche Schichtdicke, Spannung,

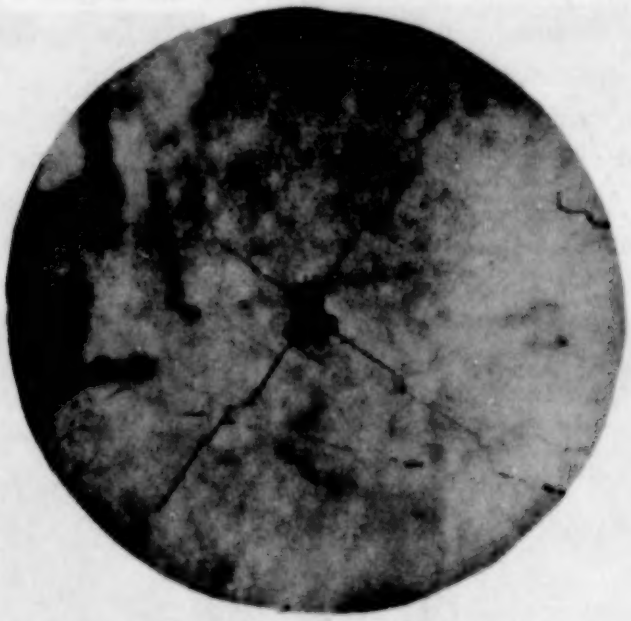


Fig. 2. Steinsalz. Stoßspannungen von $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ sec Dauer. Spannung 56 kV. Ansicht von oben. Durchgehendes Licht. 151fache Vergrößerung. Spitze positiv.

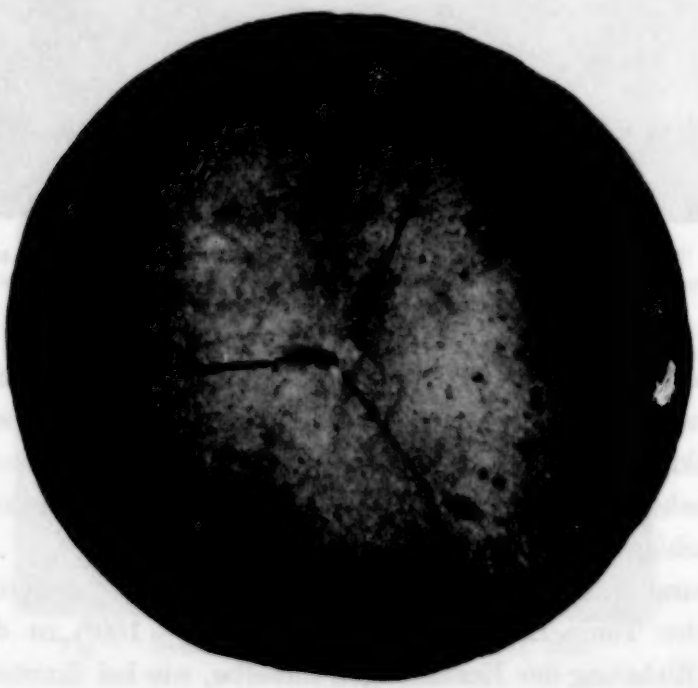


Fig. 3. Steinsalz. Schichtdicke 12 mm. Platte senkrecht zur Würfeldiagonale ausgeschliffen. Stoßspannungen von $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ sec Dauer. Spannung 57 kV. Ansicht von oben. Durchgehendes Licht. 35fache Vergrößerung. Spitze positiv.

Stoßdauer und Stoßzahl) war die Entladung etwa anderthalb- bis zweimal länger als bei negativer Spitze. Dies ist aus Fig. 1 zu sehen, in der sich in der Mitte die positive Entladung, rechts die negative befindet. Die Fig. 1 zeigt gleichzeitig, daß bei negativer Spitze die Entladung sich nicht so regelmäßig entwickelt, wie bei positiver Spitze.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Entladung im Kristall verbreitet, wird in erster Linie durch die angelegte Spannung bestimmt. Bei Erhöhung der Spannung nimmt die Länge der Entladungen, wie es aus Fig. 4 zu sehen ist, schnell zu. Bei genügend hoher Spannung wird die

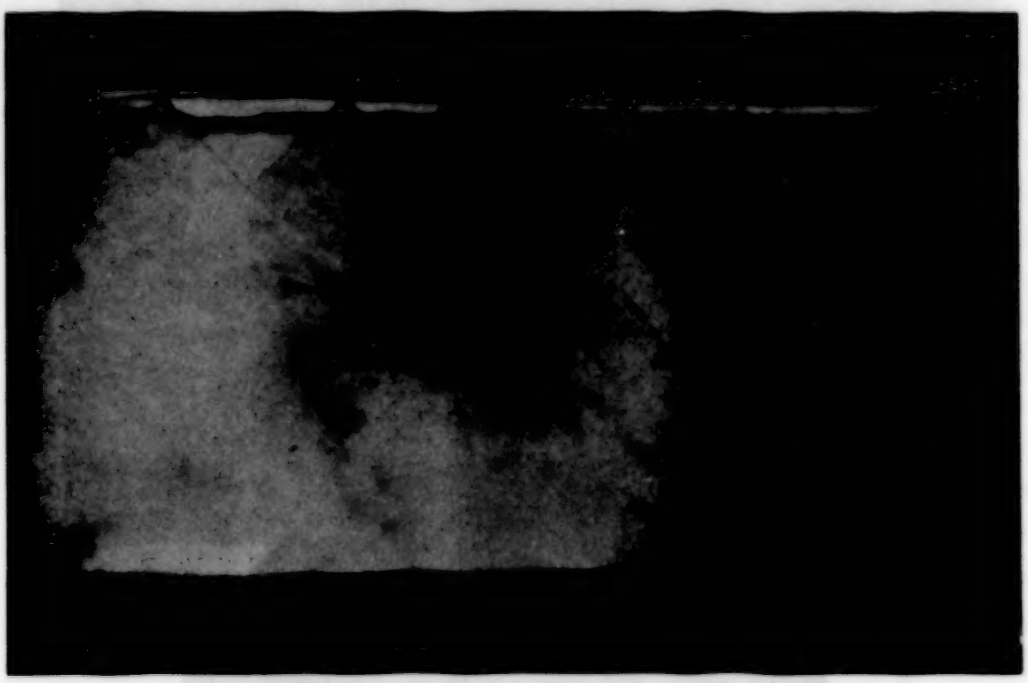


Fig. 4. Steinsalz. Schichtdicke 20 mm. Stoßspannung von 3,0 $\cdot 10^{-8}$ sec Dauer. Von links nach rechts Spannungen: 47,5, 49, 51, 53 kV. Seitenansicht. 3fache Vergrößerung. Spitze positiv.

Platte schon bei dem ersten Stoß durchgeschlagen. Wir führten unsere Versuche meistens bei Spannungen von 50 bis 70 kV aus, bei denen sich die Entwicklung der Entladung bequem verfolgen ließ und die Platte mehreren zehn bis hundert Stößen unterwerfen werden konnte, bevor der Durchschlag eintraf.

Die Temperatur übt auf die Erscheinung einen bestimmten Einfluß aus. Bei der Temperatur der flüssigen Luft (— 180°) ist die kristallographische Richtung der Entladungen dieselbe, wie bei Zimmertemperatur, die Länge der Äste bei im übrigen gleichen Bedingungen aber fünf- bis zehnmal kleiner. Bei 200° C nimmt dagegen die Länge der Entladungs-

bahnen im Vergleich zur Zimmertemperatur bedeutend (~ fünfmal) zu. Die Abhängigkeit von der Polarität wird kleiner. Außerdem lassen sich

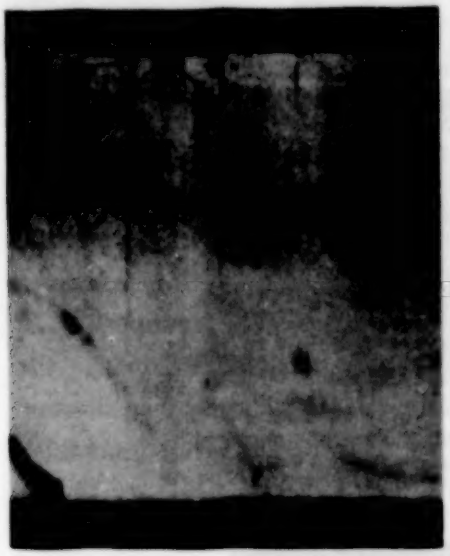


Fig. 5. Steinsalz. Schichtdicke 22 mm. Stoßspannungen von $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ sec Dauer. Spannung 65 kV. Temperatur 220° C. Spitze positiv. 3fache Vergrößerung. Seitenansicht.

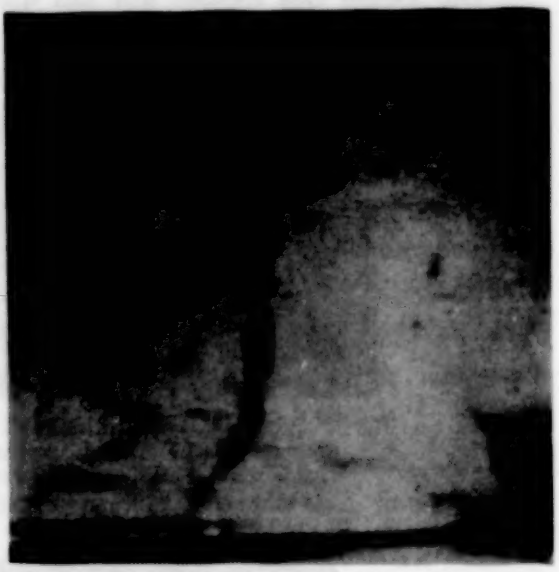


Fig. 6. Steinsalz. Schichtdicke 18 mm. Hochfrequente Wechselspannung. Spannung 55 kV. Seitenansicht. 3fache Vergrößerung.

Fig. 7. Dasselbe, wie Fig. 6. Ansicht von oben.

bei 200° C, wie es aus Fig. 5 zu sehen ist, in einigen Fällen Entladungen beobachten, die senkrecht zu der Oberfläche verlaufen und folglich längs

der Kante des Würfels gerichtet sind, eine Richtung, die, wie erwähnt, bei Zimmertemperatur nie vorkommt.

Die Dauer des Stoßes übt auf die Länge der Entladungen scheinbar keinen Einfluß aus. Bei einer Dauer von $3 \cdot 10^{-8}$ sec und einer solchen

Fig. 8. Steinsalz. Schichtdicke 17 mm. Wechselspannung 50 Hz. Spannung 40 kV. Seitenansicht. 3fache Vergrößerung. Links und rechts verschiedene Beanspruchungsdauer.

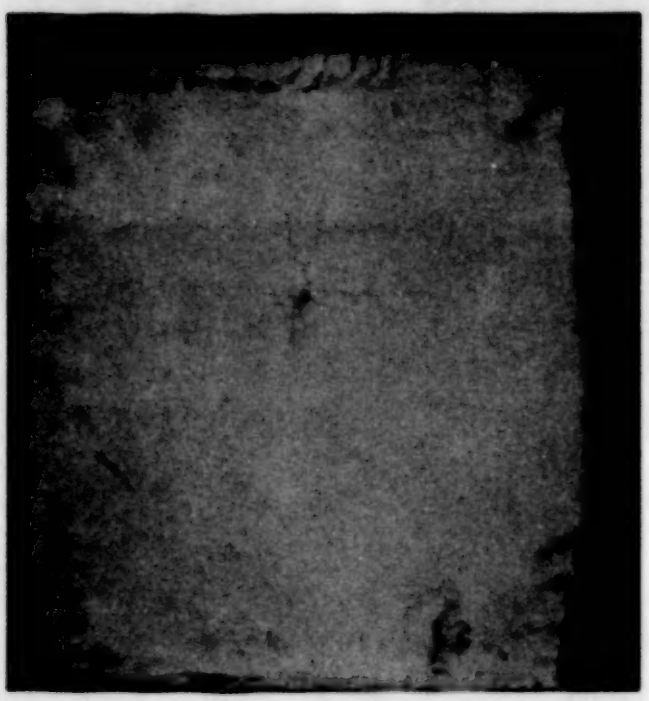


Fig. 9. Steinsalz. Schichtdicke 18 mm. Wechselspannung 50 Hz. Spannung 42 kV. Ansicht von oben. 5fache Vergrößerung.

von 10^{-6} sec ergeben sich gleich lange Entladungsbahnen. Dagegen ist die Schnelligkeit, mit der die Spannung von Null bis zum Scheitelwert anwächst, von großer Bedeutung. In dem Falle, wo die Steilheit des Spannungsanstiegs durch eine geeignete Schaltung etwa zehnmal verkleinert wurde, nahmen die Fäden drei- bis viermal an Länge ab. Die Schnelligkeit,

mit der sich die Entladung verbreitet, scheint folglich bei gegebener Spannung E mehr von dem Differentialquotienten $\frac{dE}{dt}$ als von der Dauer des Stoßes abzuhängen.

Bei den oben besprochenen Versuchen wurde der Prüfling einmaligen Stößen eines Zeichens unterworfen, die in einem Abstand von 0,1 bis 1 sec aufeinanderfolgten. Bei wiederholten gedämpften Stößen eines Zeichens, die in Intervallen von etwa 10^{-7} sec aufeinanderfolgten, ergab sich prinzipiell nichts Neues, nur daß sich die Entladung etwas schneller entwickelte und weniger regelmäßig ausbildete. Beim Übergang zu gedämpften Hochfrequenzschwingungen (Wellenlänge etwa 60 m) änderte sich aber die Erscheinung wesentlich; die Entladungsbahn erwies sich als stark verzweigt und gebrochen (vgl. die Fig. 6 und 7). Was die kristallographische Richtung der Entladungen betrifft, so verlaufen sie, wie es aus Fig. 7 zu sehen ist, eher parallel den Flächendiagonalen, als parallel den Würfeldiagonalen.

Noch deutlicher wird diese Richtungsänderung, wenn man zu gewöhnlicher Wechselspannung von 50 Hertz übergeht. Auch hier können vier Entladungsbahnen beobachtet werden, die kreuzartig von der Spitze ausgehen, aber, wie es die Fig. 8 und 9 zeigen, nicht mehr längs den vier Würfeldiagonalen, sondern längs den vier Flächendiagonalen gerichtet sind. Auf dieselbe Anzahl der Stöße (Halbperioden) bezogen, breitet sich bei Wechselspannung die Entladung viel langsamer aus als bei den Stoßspannungen, ein Umstand, der durch die Tatsache erklärt werden muß, daß die Schnelligkeit des Spannungsanwuchses bei Wechselspannung bedeutend kleiner ist als bei den Stoßspannungen.

Bei einer kleinen Vergrößerung sehen die einzelnen Strecken der Entladungsbahn vollkommen geradlinig aus. Die Fig. 10 und 11, die bei einer stärkeren Vergrößerung aufgenommen sind, zeigen, daß die Bahn, der die Entladung folgt, aus einzelnen stark gekrümmten Strecken besteht, die aber so hintereinander geordnet sind, daß sich der Anschein einer Geraden ergibt. Aus denselben Aufnahmen läßt sich auch die Breite der Entladungskanäle abschätzen. Sie muß von der Größenordnung von 0,01 mm sein.

In einem Steinsalzkristall, der durch eine einseitige Druckbeanspruchung deformiert wurde, ist die Schnelligkeit, mit der sich die Entladung verbreitet, merklich kleiner als in einem nicht deformierten Kristall. Die Entladungsbahnen sind weniger regelmäßig, stark gebrochen und ähneln denjenigen, die sich bei den hochfrequenten Schwingungen ergeben.

Wie erwähnt, leuchtet bei jedem Stoß die Entladungsbahn hellgelb auf. Das Spektrum der Entladung wurde mittels eines Quarzspektrographen

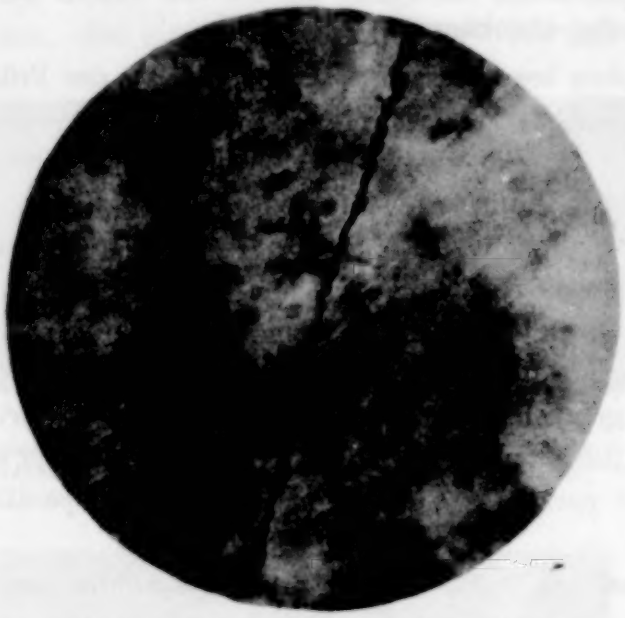


Fig. 10. Steinsalz. Wechselspannung 50 Hz.
Vergrößerung 350 fach.

Fig. 11. Steinsalz. Stoßspannungen von $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ sec Dauer.
250 fache Vergrößerung.

aufgenommen. Es ergab sich, daß wir es hier mit einem kontinuierlichen Spektrum zu tun haben, und daß folglich das Leuchten auf eine reine

Erwärmung des Entladungskanals zurückgeführt werden muß. Die Temperatur läßt sich zu etwa 1200° C schätzen.

§ 3. *Entladungserscheinungen in Fluorit, Calcit und anderen Kristallen.* Eine systematische Untersuchung von anderen Kristallen als Steinsalz wurde von uns nicht ausgeführt. Bei den Kristallen Fluorit, Sylvin, Calcit, Aragonit und Beryll begnügten wir uns damit, daß wir die Richtungen fanden, in denen sich die Entladung im Falle von Stoßspannungen bei verschiedener Polarität ausbreitete.

a) *Fluorit* [Fluorspat (CaF_2)] hat eine kubische Struktur. Die Ca-Ionen bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter, während die F-Ionen in den Zentren der acht Elementarwürfel sitzen, in die sich ein flächenzentrierter Würfel zerlegen läßt. Die natürlichen Flächen des Kristalls sind die Oktaederflächen (1, 1, 1), die senkrecht zu den Würfeldiagonalen stehen. Wird nun eine Kristallplatte so ausgeschnitten, daß sie durch Oktaederflächen begrenzt wird, und Stoßspannungen unterworfen, wobei das Feld senkrecht zu der Oberfläche, folglich in der Richtung der Würfeldiagonale gerichtet ist, so zeigt sich eine Erscheinung, wie sie auf Fig. 12 wiedergegeben ist. Es bilden sich drei Entladungsbahnen aus, die, wie es ein genaueres Studium zeigt, längs den drei Würfelkanten gerichtet sind, die sich in jedem Punkt der Oktaederfläche treffen. Wird nun eine Fluoritplatte dermaßen geschliffen, daß ihre Oberfläche mit der Würfelebene (1, 0, 0 usw.) zusammenfällt, so bilden sich, wie es aus Fig. 13 zu sehen ist, vier Äste aus, die aber längs den vier Flächendiagonalen gerichtet sind (die geringe Unsymmetrie der Äste rührt daher, daß die Oberfläche der Platte mit der Würfelebene nicht genau zusammenfällt). In einigen Fällen lassen sich freilich auch die Kantenrichtungen beobachten, die längs der Oberfläche der Platte gleiten.

Die Polarität der Spitze ist bei CaF_2 von keiner Bedeutung. In einigen Fällen hat es freilich den Anschein, daß sich die Entladung in Fluorspat, im Gegensatz zu Steinsalz, bei negativer Spitze etwas schneller ausbreitet als bei positiver.

b) Sylvin (KCl) ist von kubischer Struktur, wobei die natürlichen Flächen des Kristalls Würfelebenen sind. In Sylvin ergeben sich Entladungsbahnen, die genau ebenso gerichtet sind wie im Steinsalzkristall (Würfeldiagonale). Der Unterschied in der Länge der Entladungsbahnen bei positiver und negativer Spitze ist aber bei Sylvin bedeutend kleiner als bei Steinsalz.

c) Calcit [Kalkspat ($CaCO_3$)] ist von rhombischer Struktur, wobei die Ca-Ionen ein flächenzentriertes Rhomboeder bilden, von den C-Ionen

Fig. 12. Fluorit. Dicke 11 mm. Stoßspannungen von $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec Dauer. Spannungen 52 kV. Spitze positiv. Ansicht von oben. 35 fache Vergrößerung. Feldrichtung senkrecht zur natürlichen Spaltungsfläche. (Oktaederfläche.)

Fig. 13. Fluorit. Dicke 3 mm. Stoßspannungen von $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec Dauer. Spannung 43 kV. Ansicht von oben. 35 fache Vergrößerung. Spitze positiv. Feldrichtung längs der Kante des Elementarwürfels.

eines im Zentrum des Rhomboeders sitzt, die übrigen längs der Kanten geordnet sind im halben Abstand zwischen den Ca-Ionen. Die Photographie eines Kalkspatkristalls, der mit Stoßspannungen beansprucht war, ist auf Fig. 14 wiedergegeben. Die Entladungsbahnen folgten den Richtungen der räumlichen Diagonalen des elementaren Rhomboeders. Von den vier möglichen Richtungen sind meistens nur zwei gut ausgeprägt. In der Länge der Entladungsbahnen ließ sich bei positiver und negativer Spitze kein deutlicher Unterschied erkennen.

Fig. 14. Kalkspath. Dicke 16 mm. Stoßspannung von $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ sec Dauer. Spannung 65 kV. Links Spitze positiv. Rechts Spitze negativ. Ansicht von oben. 4 fache Vergrößerung.

d) Aragonit ($CaCO_3$) bietet in der Hinsicht ein Interesse, als es dieselbe chemische Zusammensetzung wie Kalkspat besitzt, aber eine vollkommen abweichende Kristallstruktur. Die Entladungsbahnen erwiesen sich bei Aragonit als gänzlich abweichend von denjenigen, die sich im Kalkspat ergaben. Ein Polaritätseinfluß ließ sich wiederum nicht feststellen.

e) Im Beryll, der eine hexagonale Struktur hat, verlief die Entladung längs einer Richtung, derjenigen der hexagonalen Achse.

Die Messungen, die an den vorher erwähnten Kristallen ausgeführt waren, zeigten, daß der Polaritätseinfluß in dem Falle scharf ausgeprägt war, wo das positive Ion eine größere Beweglichkeit hatte als das negative

Ion, wie dies z. B. bei Steinsalz der Fall ist. Es war deshalb von Interesse, einen Kristall zu untersuchen, bei dem das negative Ion beweglicher war als das positive. Man konnte vermuten, daß sich in diesem Falle die Polarität ändern würde. Ein Kristall, bei dem das positive Ion wenig beweglich ist, ist das Baryt ($BaSO_4$). Es standen uns leider nur wenige und ziemlich minderwertige Exemplare dieses Kristalls zur Verfügung, so daß die kristallographische Richtung der Entladungen nicht festgestellt werden konnte. Es kam aber klar zum Ausdruck, daß sich die Entladung bei negativer Spitze tatsächlich schneller ausbreitete als bei positiver.

Versuche mit Wechselspannung ließen sich an den meisten der Kristalle nicht ausführen, und zwar deshalb, weil sie eine bedeutende Leitfähigkeit hatten, so daß sich in ihnen kein scharf inhomogenes Feld schaffen ließ.

§ 4. *Besprechung der Resultate.* Die von uns ausgeführten Versuche zeigen mit voller Sicherheit, daß die elektrischen Entladungen in Kristallen ganz bestimmten Richtungen folgen, die mit der kristallographischen Struktur eng verknüpft sind. Obgleich die ganze Erscheinung noch bei weitem nicht als geklärt gelten kann, lassen sich dennoch einige Vermutungen aussprechen.

Überraschend ist die große Schnelligkeit, mit der sich die elektrische Entladung im Kristall ausbreiten kann. Bei ausreichend hoher Spannung genügt schon eine Zeit von weniger als 10^{-7} sec, um einen Prüfling von 1 cm Dicke durchzuschlagen. Dies entspricht einer Geschwindigkeit der Ausbreitung der Entladung von 10^7 cm/sec. Die Feldstärke an der Spitze der fortschreitenden Entladung beträgt wahrscheinlich 10^7 bis 10^8 Volt/cm. Führen wir diesen Wert in die Geschwindigkeit ein, so ergibt sich für die Beweglichkeit der Elektrizitätsträger der Wert 0,1 bis 1 cm/sec. Die Beweglichkeit der Ladungen in Kristallen müßte folglich um ein Vielfaches größer sein als in Flüssigkeiten und sich der Beweglichkeit der Gasionen nähern, eine Folgerung, die sehr unwahrscheinlich ist.

Man könnte freilich denken, daß die Entladung in Kristallen durch eine Bewegung von Elektronen verursacht wird. Es kann selbstverständlich nicht kurzweg ausgeschlossen werden, daß die Elektronen bei der Entladung im Kristall eine gewisse Rolle spielen. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß die Elektronen die einzigen Elektrizitätsträger sind, die sich im Kristall bewegen. Bei einer solchen Annahme ist es schwer zu verstehen, weshalb der Polaritätseinfluß beim Übergang vom Steinsalzkristall zum Baryt sein Zeichen ändert. Nimmt man dagegen an, daß die Elektrizitätsträger in der Entladung hauptsächlich Ionen sind, und zwar diejenigen, die sich im Kristall unter gewöhnlichen Bedingungen leichter bewegen, so wird die Polaritäts-

änderung leicht verständlich: es wird nämlich im Steinsalz der Strom ausschließlich durch die positiven Natriumionen, im Baryt dagegen durch die negativen Ionen geführt. Die große Geschwindigkeit, mit der sich die Entladung ausbreitet, könnte vielleicht dadurch erklärt werden, daß der Entladung ein geordneter Platzwechsel der Ionen zugrunde liegt.

Es bietet sich die Frage, wodurch die große Regelmäßigkeit der Entladungsbahnen hervorgerufen wird. Um diese Tatsache zu erklären, könnte man zwei prinzipiell verschiedene Wege einschlagen.

1. Im natürlichen Steinsalzkristall sind schwache Stellen vorhanden, die kanalförmig ausgebildet sind und eine bestimmte kristallographische Richtung haben. Die Entladung breitet sich längs diesen Kanälen aus. Es scheint uns, daß die von uns beobachteten Entladungsbilder zu regelmäßig sind, als daß sie durch zufällige schwache Stellen erklärt werden könnten. Außerdem wird es bei einer solchen Annahme ganz unverständlich, weshalb bei Wechselspannung die Richtung der Entladungen eine andere ist als bei Stoßspannungen. Die Annahme, daß die Richtung der Entladungen im Kristall durch schwache Stellen bestimmt wird, muß, unserer Meinung nach, verworfen werden.

2. In einem regelmäßig aufgebauten Kristallgitter gibt es gewisse Richtungen, in denen sich die Entladung bei gegebener Spannungsart am leichtesten ausbreitet. Wie die Versuche mit Kalkspat und Aragonit zeigen, hängen diese Richtungen weniger von der Art der Ionen, als von ihrer Anordnung ab. Faßt man die Meßergebnisse an den verschiedenen Kristallen zusammen, so läßt sich für Stoßspannungen folgende Regel feststellen: die Entladung folgt der Richtung, in der die Dichte der Ionen innerhalb einer Elementarzelle am kleinsten ist. Bei Steinsalz ist dies die Richtung der Würfeldiagonale, bei Kalkspat die Richtung der Körperdiagonale des elementaren Rhomboeders, bei Fluorit diejenigen der Flächendiagonale und der Kante des Elementarwürfels.

Der Grund, weshalb bei dem Übergang von den Stoßspannungen eines Zeichens zur Wechselspannung sich die Richtung der Entladung ändert, ist nicht einleuchtend. Die Tatsache, daß sich die Entladung bei einem periodischen Wechsel der Polarität anders ausbreitet als bei einer Beanspruchung eines Zeichens, widerspricht aber keineswegs unserer Annahme über die Natur der Erscheinung.

Alle Mikrophotographien wurden von Frl. Noak ausgeführt, der wir dafür an dieser Stelle danken. Herrn Dr. Kondratjew, der das Spektrum der Entladungen photographierte, sind wir ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Wird ein dielektrischer Kristall zwischen einer Spitze und einer ebenen Elektrode eingeklemmt und Stoßspannungen von kurzer Dauer unter Öl unterworfen, so lassen sich in ihm Entladungserscheinungen beobachten, die von großer Regelmäßigkeit sind.

2. Im Steinsalzkristall bilden sich vier Entladungsbahnen aus, die die Richtung der vier Würfeldiagonalen haben, die sich in einem Punkt der Oberfläche treffen. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Entladung ausbreitet, wächst, falls man die Temperatur erhöht oder die Steilheit der Wellenstirn der Stoßspannung vergrößert. Die Dauer des Stoßes übt auf die Länge der Entladungsbahn keinen merklichen Einfluß aus. Bei positiver Spitze breitet sich die Entladung bedeutend schneller aus als bei negativer Spitze.

3. Auch bei anderen Kristallen lassen sich bestimmte kristallographische Richtungen feststellen, längs denen sich die Entladung vorzugsweise ausbreitet. Beim Fluorit sind dies die Richtungen der Flächendiagonalen und der Kanten des elementaren Würfels, beim Kalkspat (Calcit) diejenigen der räumlichen Diagonale des elementaren Rhomboeders, beim Beryll diejenige der hexagonalen Achse.

4. Es läßt sich feststellen, daß in dem Falle, wo unter gewöhnlichen Bedingungen die Ionen eines Zeichens eine größere Beweglichkeit haben, als die Ionen des anderen Zeichens, die Geschwindigkeit, mit der sich die Entladung im Kristall ausbreitet, von der Polarität abhängt. Schneller breitet sich die Entladung in dem Falle aus, wenn die an die Spitze angelegte Spannung dasselbe Zeichen hat wie die schnelleren Ionen. Im Falle von Wechselspannung lassen sich in den schlecht leitenden Kristallen auch Entladungsbilder beobachten. Die Richtung, in der sich die Entladung ausbreitet, ist aber bei dieser Spannungsart eine andere als bei den Stoßspannungen.

Leningrad, Juli 1930.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. II.

Von **W. Fahrenhorst** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1930.)

Die früher für Cd-Kristalle gefundene Bruchbedingung einer konstanten Schubenergie bestätigt angenähert sich auch an Zn-Kristallen. Beobachtungen über Reißentfestigung und Reißverfestigung einer wirkenden Translationsfläche.

Dehnungsversuche an Cd-Kristallen hatten, wie von W. Boas und dem einen von uns kürzlich gezeigt worden ist, zu den folgenden, für einen weiten Temperaturbereich gültigen Ergebnissen geführt*:

1. Die orientierungsabhängigen Dehnungskurven können gut durch eine für die jeweilige Temperatur charakteristische Verfestigungskurve ersetzt werden.

2. Trotz sehr erheblicher Verschiedenheit von Grenzabgleitung und -schubspannung ist die dem Kristall bis zum Zerreißen (durch sekundäre Translation in Zwillingslamellen) zuführbare Schubenergie im wesentlichen von Temperatur und Deformationsgeschwindigkeit unabhängig. Der Wert dieser konstanten Deformationsarbeit betrug im Temperaturbereich von 20° K bis 573° K und bei Belastungsgeschwindigkeiten von 1 und 100 g/sec im Mittel 0,244 cal/g (das ist das 4,4fache der spezifischen Wärme bzw. das 0,023fache der Schmelzwärme). Eine Begründung dieses rein empirisch ermittelten Tatbestandes konnte nicht gegeben werden und steht auch heute noch aus. Als Bruchbedingung ist der Befund deshalb besonders merkwürdig, weil im Verlauf der Deformation der größte Teil der zugeführten Energie in Wärme umgesetzt wird und daher im Augenblick des Zerreißens keineswegs mehr im Kristall vorhanden ist.

Wir berichten im Nachfolgenden über Versuche an Zn-Kristallen, die zur Prüfung des Gültigkeitsbereichs dieses Energiegesetzes unternommen worden sind. Die Kristalle (von etwa 1 mm² Querschnitt) waren wieder aus der Schmelze gezogen; ihre Länge betrug etwa 40 cm, so daß bis zu 20 Versuchsstücke aus einem Kristall entnommen werden konnten. Ihre Orientierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

* W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **61**, 767, 1930. Im Nachfolgenden mit (I) bezeichnet.

Die experimentellen Einrichtungen zur Durchführung der Dehnungsversuche (Schopperscher Festigkeitsprüfer mit Zusatzvorrichtungen) sind die bereits in (I) verwendeten, so daß sich eine nochmalige Beschreibung erübrigt*.

Tabelle 1. Orientierung der untersuchten Zinkkristalle.

Kristall Nr.	Winkel zwischen Drahtachse und	
	Translationsebene χ_0	Translationsrichtung λ_0
1	16°	18°
2	20	21,5
3	21	27,5
4	32	35,5
5	34	36,5
6	44,5	47,5
7	47	48
8	57,5	57,5

1. Verfestigungskurven. Über das Verhalten der Kristalle im Dehnungsversuch bei verschiedenen Temperaturen ist auch bereits in (I) berichtet worden. Da bei Temperaturen von 300° C und darüber der normale Ablauf

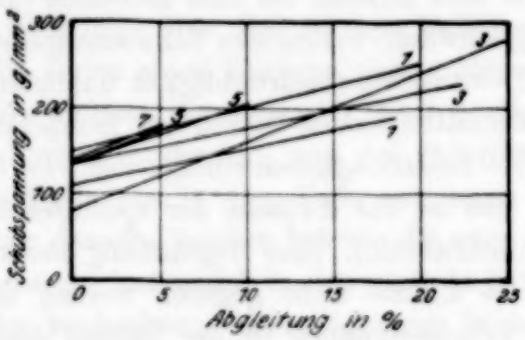


Fig. 1a. —253° C.

Fig. 1a bis f.
Verfestigungskurven von Zn-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen. (Belastungsgeschwindigkeit ~ 50 g in 10 Sek.)

des Versuchs durch Rekristallisation gestört wird, haben wir als höchste Versuchstemperatur 250° C verwendet. Zu ergänzen sind die erwähnten Angaben durch unsere Feststellung, daß bereits bei — 80° C der Bruch der Kristalle, wie schon früher bei tiefen Temperaturen beobachtet, ohne Zwillingsbildung durch Spaltung nach der Basis erfolgt. Einige Versuche

* Bei der Herstellung der Kristalle und Ausführung der Versuche hat uns Frl. H. Möbes aufs beste unterstützt. Wir sprechen ihr auch hier unseren herzlichen Dank aus.

an Kristallen einer anderen Serie (vgl. später) zeigten hingegen, daß die Zwillingsbildung bei — 30° C noch deutlich in Erscheinung tritt. Nach-

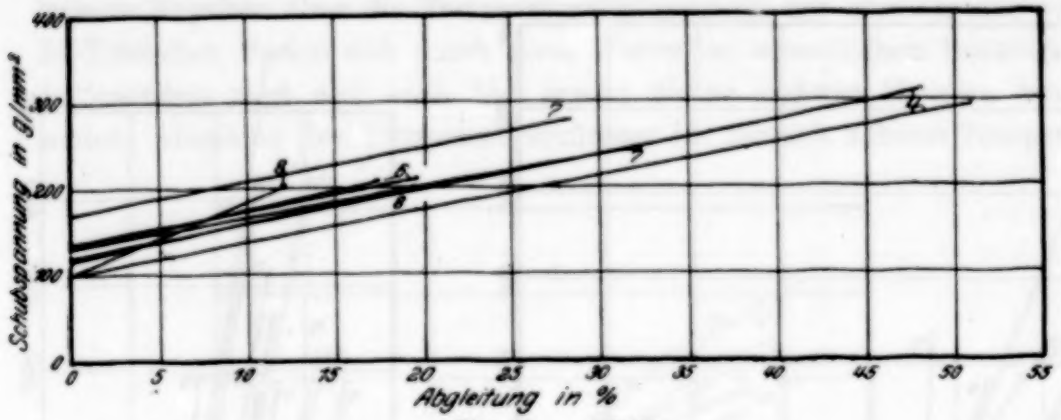


Fig. 1 b. — 185° C.

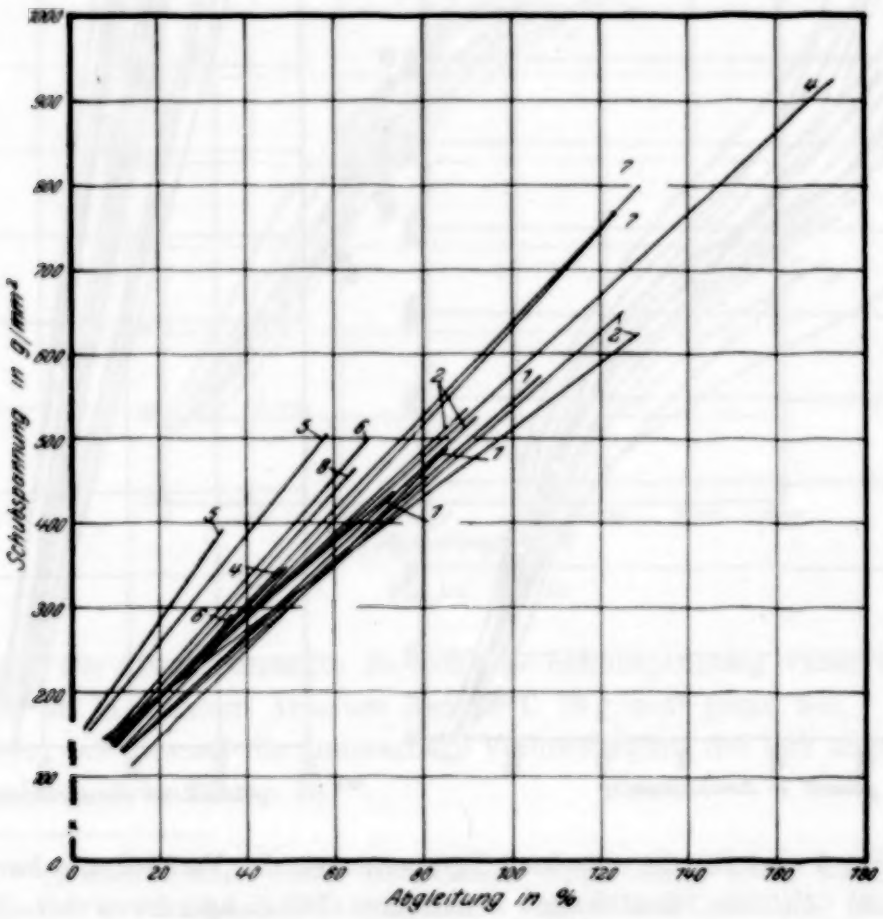


Fig. 1 c. — 82° C.

dehnung trat bei dieser Temperatur nicht auf; der Bruch erfolgte in der Regel durch Spaltung in den Zwillingslamellen. Die Reißfläche wurde

meist durch eine Kombination von sekundärer Basis und primärer Prisme gebildet.

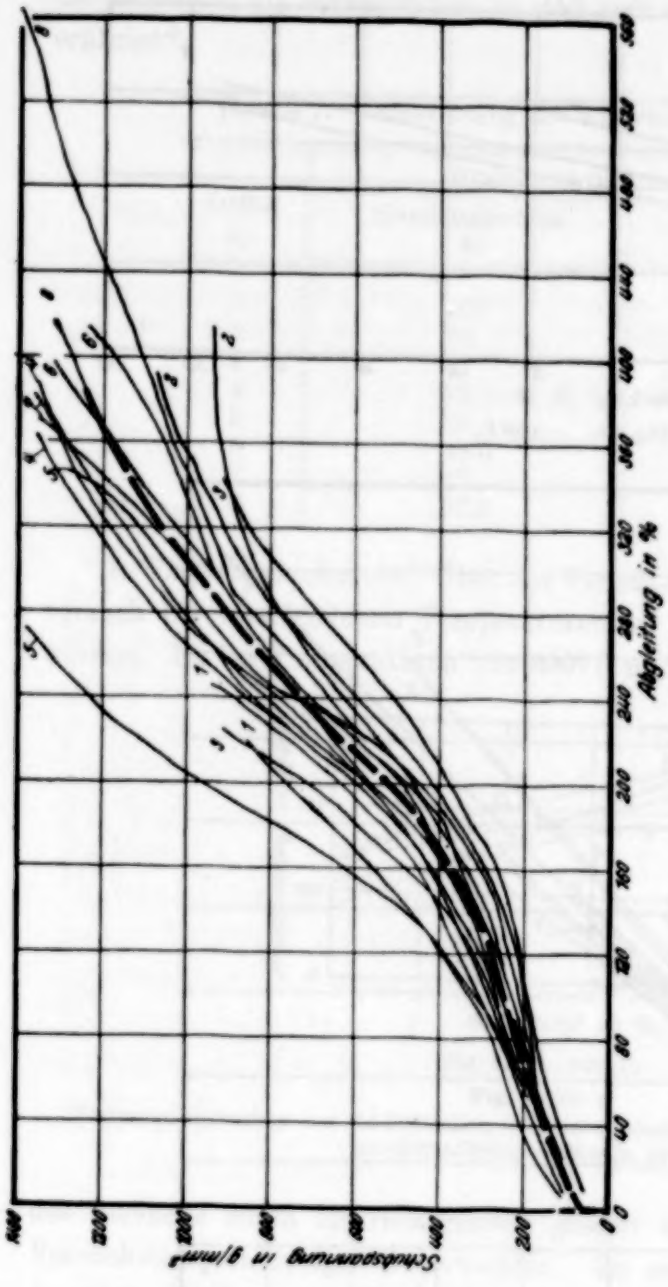


Fig. 1 d. 18° C.

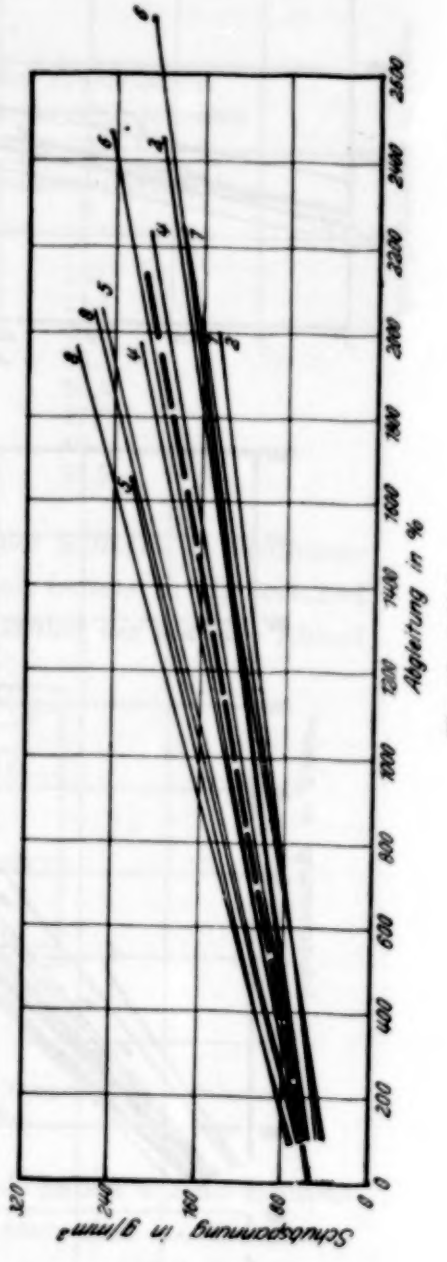


Fig. 1 f. 250° C.

In Fig. 1 sind für die einzelnen Temperaturen die Verfestigungskurven dargestellt, die aus den direkt erhaltenen Dehnungskurven berechnet wurden*. Die Anfangspunkte der Kurven geben die den Beginn starker

* Die auf die Temperaturen 100, 132, 170 und 200° C bezüglichen Kurven sind der Raumersparnis wegen weggelassen.

Abgleitung kennzeichnende kritische Schubspannung, deren Mittelwerte in Abhängigkeit von der Temperatur in Fig. 2 eingetragen sind. Einige frühere Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze von Zn-Kristallen finden sich durch diese Kurve im wesentlichen bestätigt*. Insbesondere zeigt sich auch hier erneut die an anderen Metallen beobachtete Abnahme des Temperatureinflusses im Bereich höherer Tempera-

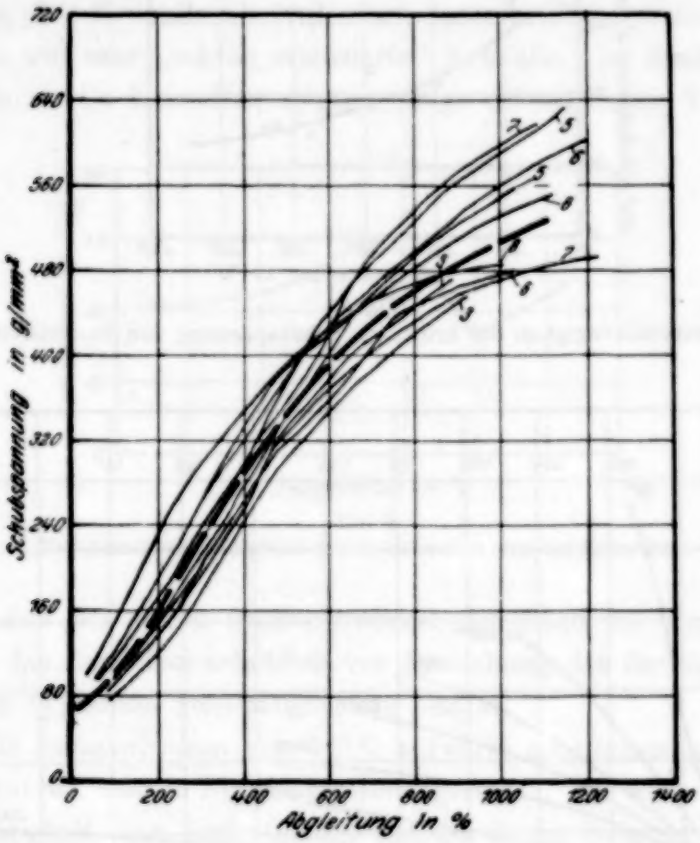


Fig. 1e. 150° C.

turen. Die Absolutwerte für die kritische Schubspannung waren allgemein tiefer als in früheren Arbeiten (bei 18° C 73 g/mm² gegen 94). Wir vermuten, daß dies auf die andersartige Verunreinigung des hier angewandten Metalls zurückzuführen ist**.

---

* ○ E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342; △ P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 207, 1925; □ M. Polanyi und E. Schmid, Die Naturwissensch. **17**, 301, 1929.

** Das zu dieser Arbeit verwendete Zn hatte an Verunreinigungen: Cd: 0,013%, Pb: 0,031%, Fe: 0,004%, Cu: 0,002%. P. Rosbaud und E. Schmid, l. c., geben folgende Analyse: Cd: 0,03%, Pb: $< 0{,}01\%$, Fe: $< 0{,}01\%$. Der Einfluß des Pb scheint demnach hinter dem des Cd deutlich zurückzustehen.

Wie Fig. 1 weiter erkennen läßt, sind die den einzelnen Temperaturen zugehörigen Kurven gut durch mittlere, für die betreffende Temperatur charakteristische Verfestigungskurven ersetzbar. Zwei Einschränkungen sind

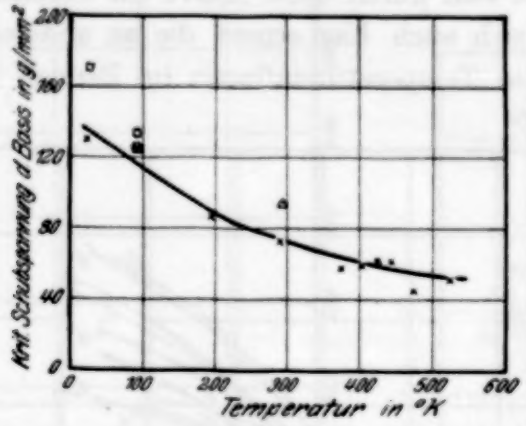


Fig. 2.
Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Zn-Kristallen.

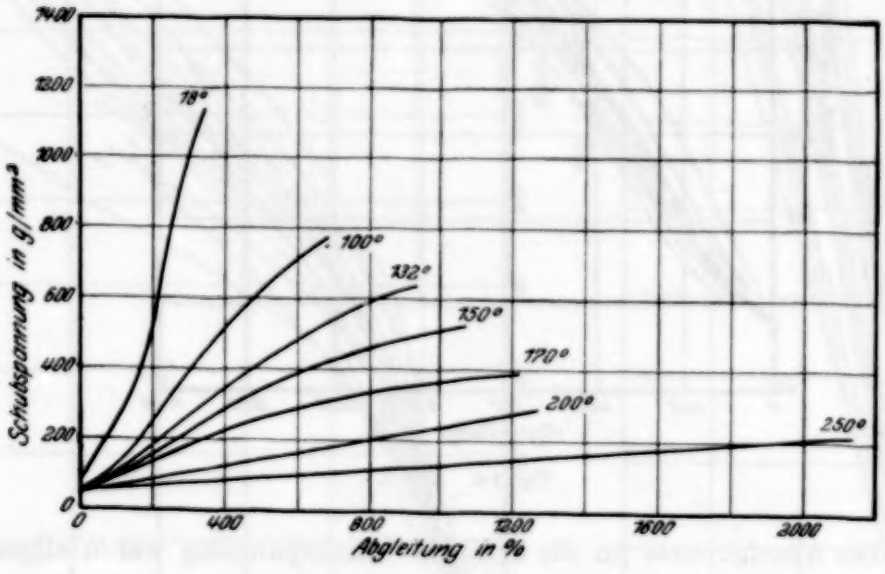


Fig. 3.
Temperaturabhängigkeit der Verfestigungskurven von Zn-Kristallen.

hier allerdings zu machen: Erstens besitzt die Ausgleichskurve nur für Temperaturen von 18° C aufwärts einen als Schwerpunkt der Enden der Einzelkurven definierten Endpunkt. Bei tieferen Temperaturen, bei denen

---

Dieses Verhalten ist nach den Zustandsdiagrammen durchaus verständlich. Während nämlich die Cd-Mengen im Mischkristallbereich liegen, ist dies für 0,03% Pb-Gehalt schon nicht mehr der Fall. (W. M. Pierce und M. S. Palmerton, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **68**, 767, 1923.)

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Schubarbeit von Zn-Kristallen.

Temperatur °K	20	88	191	291	373	405	423	443	473	523
Schubarbeit in cal/g	0,017	0,11	0,19	0,84	0,96	1,15	1,18	1,04	0,69	0,94

das Zerreißen durch Basisspaltung erfolgt, ist nur die Neigung der Kurven konstant; die erreichte Grenzabgleitung hängt wesentlich von der Ausgangsorientierung des Kristalls ab (vgl. auch später). Die zweite Bemerkung bezieht sich auf sehr „schräg orientierte" Kristalle. In Analogie mit den Ergebnissen an Cd-Kristallen zeigten einige orientierende Versuche auch

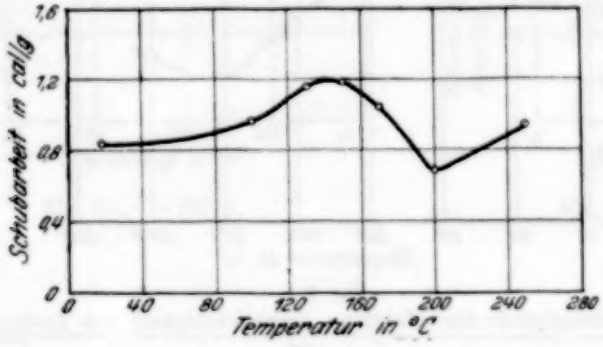


Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit der Schubarbeit von Zn-Kristallen.

am Zink, daß bei einem Stellungswinkel der Basis im Ausgangskristall von 4° 30′ das Zerreißen erheblich vor Erreichung der für die betreffende Temperatur typischen Grenzabgleitung eintrat.

Die für Temperaturen von 18° C aufwärts erhaltenen mittleren Verfestigungskurven sind in Fig. 3 zusammengestellt. Die sehr starke Temperaturabhängigkeit der Verfestigung, die durch die Neigung der Kurven gekennzeichnet ist, tritt aus dieser Darstellung deutlich hervor.

2. Schubarbeit. Aus den in Fig. 3 wiedergegebenen Verfestigungskurven können die Schubarbeiten als Flächen unterhalb der Kurven unmittelbar entnommen werden. Tabelle 2 gibt die dabei erhaltenen Zahlenwerte, die graphisch auch in Fig. 4 dargestellt sind. Außer den für Temperaturen über 18° C gültigen Mittelwerten sind in der Tabelle auch die maximalen, bei tieferen Temperaturen beobachteten Schubarbeiten eingetragen. Man erkennt, daß die dem Kristall bis zum Zerreißen zugeführte Deformationsenergie, sofern das Reißen durch denselben Vorgang bedingt ist (Temperatur $\geqq$ 18° C), annähernd konstant bleibt. Während Grenzabgleitung und -Schubspannung wie 6 : 1 und 1 : 5,7 schwanken, unterscheiden sich die Extremwerte der Schubarbeiten nur um 1,72 : 1. Ihr

Mittelwert beträgt 0,97 cal/g, d. i. das 10,4fache der spezifischen Wärme bzw. das 0,042fache der Schmelzwärme. Im Gegensatz zum Cd-Kristall, bei dem ein systematischer Einfluß der Temperatur auf die Schubarbeit nicht erkennbar war, liegt jedoch beim Zn-Kristall bei 150° C ein immerhin deutlich erkennbares, durch mehrere Punkte gestütztes Maximum der Schubarbeit vor.

In Übereinstimmung mit dem Abfall der Schubarbeit oberhalb 150° C sinkt auch die (auf den Endquerschnitt bezogene) Zerreißfestigkeit hier

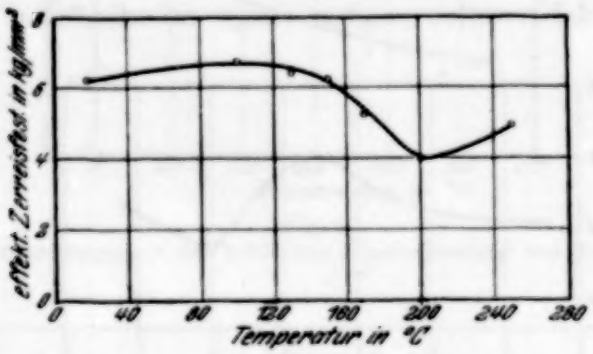


Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit der effektiven Zerreißfestigkeit von Zn-Kristallen.

plötzlich stärker ab (vgl. Fig. 5)*. Vermutlich ist die Tatsache, daß diese Temperatur die geeignetste zur plastischen Verformung polykristallinen Materials darstellt, durch diesen Umstand bedingt.

3. Kritische Normalspannung der Basis. In den vorhergehenden Abschnitten sind die Erscheinungen, die beim normalen Verlauf eines Dehnungsversuchs an Zinkkristallen beobachtet werden, beschrieben. An die primäre Basistranslation schließt sich dabei die Ausbildung von Zwillingslamellen, in denen Nachdehnung und Zerreißen des Kristalls erfolgt. Im Nachfolgenden wenden wir uns zu den Erscheinungen, die im Bereich tiefer Temperaturen beobachtet werden, wo das Zerreißen durch Spaltung nach der Basis-(Translations-)Fläche erfolgt.

Frühere Versuche hatten ergeben, daß bei — 185° C das Zerreißen bei Erreichung einer konstanten, vom Ausmaß der vorangegangenen Dehnung

* In der Fig. 5 sind die Mittelwerte der Zerreißfestigkeit eingetragen. Bei Konstanz von Grenzabgleitung und -schubspannung ist jedoch noch eine Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Kristallorientierung vorhanden. Die Änderungen sind durch die Schwankungen des Produktes: $\sin \chi_e \cos \lambda_e$ gegeben (χ_e und λ_e Endstellungswinkel der Translationselemente). Sie sind demgemäß sehr klein und bedingen jedenfalls keinen systematischen Fehler in der obigen Darstellung; vgl. hierzu (I).

unabhängigen Normalspannung auf die Basis eintritt*. Das Ergebnis unserer neuen Versuche, die sich auf — 82, — 185 und — 253° C beziehen, ist in der Fig. 6 dargestellt. Außer den im ersten Teil der Arbeit verwandten

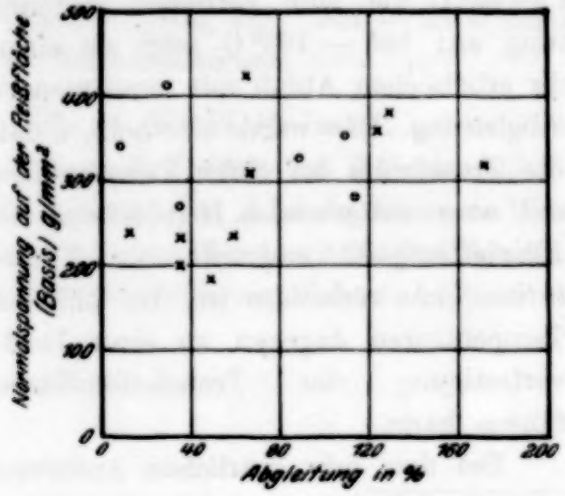


Fig. 6 a. — 82° C.

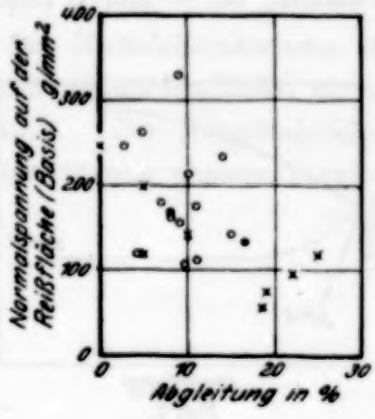


Fig. 6 c. — 253° C.

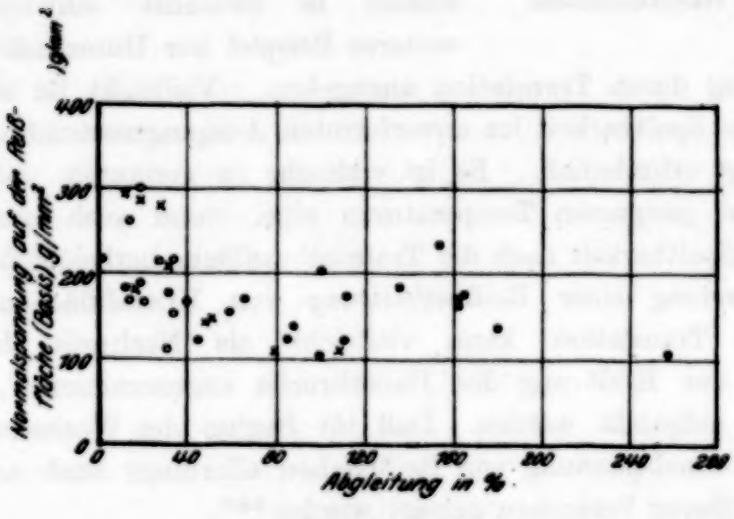


Fig. 6 b. — 185° C.

Fig. 6.
Kritische Normalspannung der Basisfläche von Zn-Kristallen als Funktion von Abgleitung und Temperatur.

Kristallen Nr. 1 bis 8 haben wir hier noch vier Kristalle einer späteren Serie mit untersucht, deren Basisstellungswinkel zwischen 24 und 60° lagen. In die Figuren sind überdies noch die Ergebnisse früherer Messungen eingetragen**. Wenn auch die Streuung der erhaltenen Werte sehr groß

* E. Schmid, l. c.

** × Kristalle Nr. 1 bis 8; ○ Kristalle der zweiten Serie; ● E. Schmid, l. c. (— 185° C); ● M. Polanyi und E. Schmid, l. c. (— 253° C).

ist, so glauben wir doch aus den Zahlen den Befund ableiten zu dürfen, der in Fig 7 wiedergegeben ist: von einer für die Abgleitung Null gültigen, im untersuchten Bereich temperaturunabhängigen, kritischen Normalspannung ausgehend*, steigt bei — 82° C die zum Zerreißen führende Normalspannung mit der Abgleitung an; bei — 185° C zeigt sie einen schwachen, bei — 253° C einen sehr erheblichen Abfall mit zunehmender Abgleitung. Dies würde also heißen, daß die *Translation bei tiefen Temperaturen mit einer weitgehenden Herabsetzung der Kristallfestigkeit senkrecht zur Translationsfläche verbunden* ist, bei höheren Temperaturen dagegen zu einer Reißverfestigung der Translationsfläche führen kann.

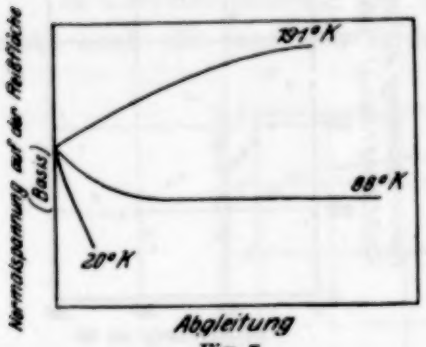


Fig. 7.
Reißverfestigung und Reißentfestigung einer wirkenden Translationsfläche.

Bei dem sehr spärlichen Auftreten von Spaltflächen an Metallkristallen scheint es zunächst schwierig, ein weiteres Beispiel zur Untersuchung von Reißentfestigung durch Translation anzugeben. Vielleicht ist das Vorhandensein von Spaltbarkeit im unverformten Ausgangszustand aber gar nicht unbedingt erforderlich. Es ist vielmehr zu vermuten, daß durch Translation bei geeigneten Temperaturen eine, wenn auch nicht sehr vollkommene, Spaltbarkeit nach der Translationsfläche herbeigeführt wird.

Die Auffindung einer Reiß*entfestigung* von Kristallflächen durch vorausgehende Translation kann vielleicht als Nachweis der von P. Ludwik** zur Erklärung des Dauerbruchs angenommenen „Gitterauflockerung" aufgefaßt werden. Daß im Beginn des Wechselversuchs die kritische Normalspannung von Reißflächen allerdings auch ansteigen kann, ist in früheren Versuchen gezeigt worden***.

Zusammenfassung.

1. Die Temperaturabhängigkeit der Verfestigungskurven von Zn-Kristallen wird im Bereich von 20 bis 523° K untersucht.

2. Im Bereich normalen Dehnungsablaufs ist die den Kristallen bis zum Zerreißen zugeführte Schubenergie angenähert konstant. Sie beträgt im Mittel 0,97 cal/g.

---

* Vgl. hierzu: E. Schmid, ZS. f. Metallkde. **19**, 154, 1927.
** P. Ludwik, ebenda **15**, 68, 1923; ZS. V. D. I. **71**, 1532, 1927.
*** E. Schmid, ebenda **20**, 69, 1928.

3. Bei Temperaturen unterhalb — 82° C erfolgt das Zerreißen der Kristalle durch Spaltung entlang der Basis- (Translations-) Fläche. Bei — 253 und — 185° C tritt eine mit der vorausgehenden Abgleitung steigende Reißentfestigung auf. Bei — 85° C zeigt die wirkende Translationsfläche eine Reißverfestigung.

Herrn Dr. W. Meissner, dem Leiter des Kältelaboratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, danken wir verbindlichst für die Überlassung von 7 Litern flüssigen Wasserstoffs. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung unserer Versuche zu bestem Dank verpflichtet.

Die Irreversibilitätsberechnung. III.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

(Eingegangen am 10. Juli 1930.)

Es werden mit Hilfe der Polytropeneigenschaften und Verteilungskoeffizienten ε_v 1. die allgemeinen funktionellen Formen des inneren thermischen ($\mathcal{E}'$) und mechanischen ($\mathcal{E}''$) Irreversibilitätsgrades und 2. die Differenz zwischen der indizierten oder dynamischen (T_d) und bedingt-reversiblen (T_r) Temperatur gegeben, dabei auch 3. einige Anwendungen bei der Kolbenmaschine für praktisch übliche Fälle mit $0{,}00002 < \mathcal{E} < 0{,}0004$ und $T_d - T_r < 0{,}05^0$ C kurz besprochen.

Die quantitative Bestimmung der Irreversibilität wird zuerst von M. Smoluchowski mit Hilfe der statistischen Methode und Einführung der sogenannten „Wiederkehrzeit" gegeben*. Diese Betrachtungsweise trifft nur für die *mikroskopischen* Zustände zu. Man kann aber auf Grund der thermodynamischen Hauptsätze auch die *makroskopische* Irreversibilität unter einigen zusätzlichen Bedingungen quantitativ bestimmen. Wir nehmen zuerst an, daß die Irreversibilität infolge des inneren Reibungsprozesses entsteht, welcher von der Bildung der Reibungswärme begleitet ist. Die Ursachen der inneren Reibung können verschiedene sein. Es können z. B. erstens Temperaturdifferenzen zwischen dem Arbeitskörper und der Wärmequelle existieren, wobei die *thermische* Reibungswärme („Konvektionswärme")

$$\Delta Q^{\varrho'} = A \frac{\overline{w}^2_{\varrho'}}{2g} dy \tag{1}$$

im Innern der Körper entsteht. Andererseits kann die nach außen teilweise nicht abgegebene Arbeit, im Innern des Arbeitskörpers, z. B. in der Form einer Wirbelbewegungsenergie erscheinen und somit die innere *mechanische* Reibungswärme („Störungswärme")

$$\Delta Q^{\varrho''} = A \frac{\overline{w}^2_{\varrho''}}{2g} dy \tag{2}$$

verursachen, wobei $\overline{w}^2_{\varrho'}$ und $\overline{w}^2_{\varrho''}$ fiktive mittlere Geschwindigkeitsquadrate der Molekularbewegung, bezogen auf 1 kg der Arbeitskörper, bedeuten und dy einen Faktor, welcher eingeführt ist, um die allmähliche Bildung der Reibungswärme auszudrücken, unter der Bedingung, daß

$$\Delta Q^{\varrho'} \geqslant 0 \quad \text{und} \quad \Delta Q^{\varrho''} \geqslant 0$$

* M. Smoluchowski, Phys. ZS. **17**, 557, 585, 1916.

ist. Im allgemeinen sind die beiden Arten der Reibungswärme zu der *resultierenden* Reibungswärme

$$\Delta Q^{\varrho} = \Delta Q^{\varrho'} + \Delta Q^{\varrho''} \tag{3}$$

„*vermischt*" und die Trennung dieser beiden Größen voneinander ist überhaupt nur theoretisch auf Grund einiger Annahmen durchführbar. Bezeichnen wir den thermischen bzw. mechanischen Irreversibilitätsgrad mit $\mathfrak{E}'$ bzw. $\mathfrak{E}''$ und setzen

$$\mathfrak{E}' = \frac{\Delta Q^{\varrho'}}{\Delta Q^{a}} \tag{4}$$

bzw.

$$\mathfrak{E}'' = \frac{\Delta Q^{\varrho''}}{A\,\Delta W}, \tag{5}$$

wobei ΔQ^{a} den *äußeren* Wärmeaufwand bedeutet und

$$\Delta W = p\,dv + \frac{\Delta Q^{\varrho''}}{A} \tag{6}$$

ist, so folgt aus (3)

$$\Delta Q^{\varrho} = \varepsilon\,\Delta Q, \tag{7}$$

wobei

$$\varepsilon = \mathfrak{E}'\frac{\Delta Q^{a}}{\Delta Q} + \mathfrak{E}''\frac{A\,\Delta W}{\Delta Q} \tag{7'}$$

den Irreversibilitätskoeffizienten bedeutet und ΔQ der thermodynamische Wärmeaufwand ist. Mit Hilfe des Irreversibilitätskoeffizienten ε kann man den zweiten Hauptsatz auch für nichtumkehrbare Prozesse in der Form einer Gleichung ausdrücken*, nämlich

$$dS = \frac{(1+\varepsilon)\,\Delta Q}{T}, \tag{8}$$

wobei T eine mittlere Temperatur der Arbeitskörper bezeichnet.

Die Clausiusschen Ungleichungen lassen sich leicht aus dieser Form erhalten, weil ε und ΔQ stets die gleichen Vorzeichen haben, also

$$\varepsilon\,\Delta Q > 0$$

ist. Die Formel (8) kann man auch zur Bestimmung der Änderung der *Universal-* sowie auch der *Eigen*entropie ohne weiteres anwenden**.

Betrachten wir nun einige wichtige und einfache besondere Fälle.

* Vgl. Phys. ZS. **31**, 253, 1930.

** Die Eigenentropie bezieht sich nur auf den Arbeitskörper selbst, die Universalentropie dagegen ist die der Gesamtheit aller an dem Prozeß irgendwie beteiligter Körper, d. h. die Entropie der betrachteten Welt bzw. des Universums im ganzen (ausführlicher wird dies an anderer Stelle erörtert).

Beim adiabatischen Prozeß ist

$$\Delta Q^a = 0 \quad \text{und} \quad \Delta Q^{e'} = 0,$$

somit muß

$$\Delta Q = 0, \quad \mathcal{E}' = 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon = \infty$$

sein. Beim konstanten Volumen dagegen erhalten wir

$$\Delta Q^{e''} = 0, \quad \mathcal{E}' = 0 \quad \text{und} \quad -1 < \varepsilon < +1.$$

Die vollständige Beschreibung des nichtumkehrbaren Prozesses ist noch von der Bestimmung des *äußeren* Irreversibilitätsgrades $\mathcal{E}^a$ begleitet. Dieser ist durch die Temperaturdifferenz zwischen dem Arbeitskörper und der Wärmequelle verursacht und fällt mit dem thermischen Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses für diese beiden Temperaturgrenzen T_a und T_d zusammen, d. h. es ist

$$\mathcal{E}^a = \frac{T_a - T_d}{T_a} \tag{9}$$

falls $T_a > T_d$ ist.

Nur bei der Diffusion ist $\mathcal{E}^a = 0$ und $\mathcal{E}' = 0$, demgegenüber stellt dieser Vorgang einen wesentlich irreversiblen Prozeß dar, der sich durch den mechanischen Irreversibilitätsgrad $\mathcal{E}''$ der einzelnen Gase charakterisieren läßt. Wir nehmen noch an, daß die thermische und mechanische Reibungswärme $\Delta Q^{e'}$ bzw. $\Delta Q^{e''}$, erstere dem äußeren Wärmeaufwand ΔQ^a, die zweite dagegen der äußeren Arbeit $A\Delta W$ proportional ist. Nachdem das sogenannte „*Mischungsglied*" von Reibungswärmen eliminiert ist, erhalten wir mit Polytropeneigenschaften* nach einfachen Rechnungen die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E}' &= \eta_{(T_r, T_d)}\, f_1(n_d), \\ \mathcal{E}'' &= \eta_{(T_r, T_d)}\, f_2(n_d), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und

$$\varepsilon = \eta_{(T_r, T_d)}\, f_3(n_d, n_r),$$

wobei f_1, f_2, f_3 einige Funktionen des Polytropenexponenten n_d bzw. n_r auf der indizierten oder dynamischen bzw. bedingt-reversiblen Linie bedeuten, und

$$\eta_{(T_r, T_d)} = \frac{T_d - T_r}{T_d}$$

ist. Freilich fallen beim irreversiblen Prozeß der *adiabatische* und der *isentropische* Punkt, z. B. auf einer Kompressionslinie, gar nicht zusammen.

* ZS. f. Phys. **62**, 842. 1930.

Die Rechnung läßt aber erkennen, daß für die üblichen praktisch wichtigen Fälle, wobei die maximalen Kolbengeschwindigkeiten den Wert 30 m/sec nicht übersteigen, der Unterschied zwischen den

$$(n_r)_{d\,s\,=\,0}, \quad (n_d)_{d\,s\,=\,0}$$

und dem Adiabatenexponenten k innerhalb der Fehlergrenzen der Versuchswerte für c_p/c_v liegt. Dabei kann man nach den für die umkehrbaren Prozesse üblichen Formen des zweiten Hauptsatzes verfahren. Die Irreversibilitätsgrade $\mathfrak{L}'$ bzw. $\mathfrak{L}''$ sind nach der Gleichung (10) in dem Falle auch vernachlässigbar klein und lassen sich für verschiedene Gase (H_2, Luft, N_2, O_2) etwa zu 0,00002 bis 0,0004 berechnen.

Mit den Daten für den Verteilungskoeffizienten ε_v, die sich aus der Tabelle in der früheren Mitteilung* entnehmen lassen, erhalten wir unter der Bedingung, daß die innere mechanische Reibungswärme bei Kolbenmaschinen auf Kosten der sichtbaren Bewegungsenergie der Arbeitskörper entsteht, den folgenden Ausdruck für den Temperaturunterschied:

$$T_d - T_r = \frac{1-\varepsilon_v}{2\,c_v}\,\frac{A}{16\,g}\,r^2\omega^2 \int_0^{\pi} S n^3 \Theta\, d\Theta, \,(\Theta = \omega\tau), \qquad (11)$$

was für übliche Fälle sogar bei den größten Molekulargewichten und Geschwindigkeiten des Kolbens etwa nur 0,05° C beträgt.

Die näheren Untersuchungen zeigen endlich, daß der Wärmeaustausch zwischen den Kolbenwänden und dem Arbeitskörper („Wandwärmung" nach Lüders**) das Vorzeichen wechselt und somit stellt bei der Kompressionsperiode der *obere* Wärmeaufwand, nicht aber der mittlere thermodynamische die wirkliche Wandwärmung dar. Diese wichtigen Fragen werden an anderer Stelle ausführlich behandelt werden.

Leningrad, Technologisches Institut, Mai 1930.

* ZS. f. Phys. **62**, 846, 1930.

** J. Lüders, Kritik des Buches von A. Slaby: „Kalorimetrische Untersuchungen usw." Aachen, C. Mayers Verlag, 1896.

Berichtigung

zu der Arbeit von H. Fränz:
Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von Ra C'*.

In der Fig. 8 auf Seite 378 fehlt bei der Kurve b ein Beobachtungspunkt (+) mit der Abszisse 38,8 cm Luft und der Ordinate $-0{,}02 \cdot 10^{-6}$.

* ZS. f. Phys. **63**, 370—380, 1930.

Autorenregister.

Aderhold, H. s. Matossi, F.

Akulov, N. S. Beweis der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung. Eine Bemerkung zur Weiss-Heisenbergschen Theorie. S. 559.

— Über die Natur der Remanenz und der Hysteresisverluste. S. 817.

Alexandrow, W. Über eine neue Form der quasi-elektromagnetischen Gleichungen der Wellenmechanik. S. 135.

Ambarzumian, V. und Iwanenko, D. Zur Frage nach Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons. S. 563.

Arzibyschew, S. und Juschakow, W. J. U. Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen mit gleichzeitiger Erwärmung. S. 405.

Atkinson, R. d'E. Über Resonanz und Dämpfung in der Theorie des Atomkerns. S. 507.

Banow, A. W. Über die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen durch Elektrolyte. S. 121.

Bartels, Hans und Noack, Herbert. Zur Theorie der Streuung langsamer Elektronen in Gasen und deren Anwendung auf die experimentelle Methodik. S. 465.

Basu, K. Anwendung der Methode der unendlichen Determinanten zur Berechnung der Eigenwerte im Falle des Starkeffekts. S. 708.

Beck, Guido. Zur Theorie der Atomzertrümmerung. S. 22.

Becker, R. und Kersten, M. Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug. S. 660.

Beeck, Otto. Bemerkung zu meiner Arbeit: Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen. S. 727.

Beran, O. und Quittner, F. Die Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahren Leitvermögen in Ionenkristallen. S. 760.

Born, Max. Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte. S. 729.

Brüche, E. und Ende, W. Fadenförmige, sichtbare Elektronenstrahlen. S. 186.

Büssem, Wilhelm, Gross, Friedrich und Herrmann, Karl. Über die Struktur dünner Wismutschichten. S. 537.

Childs, W. H. J. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. II. Intensitätsmessungen. S. 162.

Dallwitz-Wegner, Richard v. Die Atmosphäre und der Samazustand. S. 439.

Dehlinger, U. und Graf, L. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. I. Die tetragonale Gold-Kupferlegierung AuCu. S. 359.

Druyvesteyn, M. J. Der Niedervoltbogen. S. 781.

Eckstein, L. und Freeman, Ira M. Das Spektrum explodierender Lithiumdrähte. S. 547.

Edlén, Bengt und Ericson, Algot. Lithiumähnliche Spektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, C IV, N V und O VI. S. 64.

Ende, W. s. Brüche, E.

Ericson, Algot s. Edlén, Bengt.

Eulitz, Werner. Ein einfaches graphisches Verfahren zur Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen. S. 452.

Fahrenhorst, W. u. Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. II. S. 845.

Farkas, D. v. s. Schmid, R.
Fesefeldt, H. Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle. S. 623.
— Weitere Absorptionsspektra chemisch einfacher Halogenidkristalle. S. 741.
Fränz, H. Berichtigung. S. 859.
Frank, N. H. Über die metallische Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern. S. 650.
Freeman, Ira M. s. Eckstein, L.
Fridrichson, J. Über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes. S. 43.
Frisch, S. Über das Funkenspektrum des Neon (Ne_{II}). S. 499.
Ganguli, A. Bemerkung zur Adsorptionstheorie von Sexl. S. 81.
Gerlach, Walther. Über das magnetische Charakteristikum des Eisenkristalls. S. 502.
Glaser, Walter. Zur Theorie der adiabatischen Invarianten. S. 214.
Gleich, G. v. Der Hauptbeweis für die allgemeine Relativitätstheorie. S. 717.
Graf, L. s. Dehlinger, U.
Gross, Friedrich. Über die Widerstandsänderung von dünnen Wismutschichten im Magnetfelde. S. 520.
— s. Büssem, Wilhelm.
Güttinger, P. Über die Hyperfeinstruktur des Li II-Spektrums. S. 749.
Hedfeld, K. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. I. Bandenanalyse. S. 151.
Herrmann, Karl s. Büssem, Wilhelm.
Hilsch, R. und Pohl, R. W. Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle. S. 606.
Hochberg, Boris u. Walther, Anton. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an Chlornatriumkristallen. S. 392.
Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Elektrische Entladungen in Kristallen. S. 850.
Iwanenko, D. s. Ambarzumian, V.
Jakowlew, K. P. Zur Frage nach der Trennung der Isotopen. S. 378.
Jazyna (Jacyno), Witold. Die Irreversibilitätsberechnung. III. S. 856.
Juschakow, W. J. U. s. Arzibyschew, S.
Kallmann, H. und Rosen, B. Elektronenaustausch langsamer Ionen. II. S. 806.
Kar, K. C. Die Wellenstatistik. S. 75.
—, S. C. Das Virial der Lorentzkräfte und der Strahlungsdruck. S. 292.
Kellner, G. W. Zwei Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Kausalität in der Quantenmechanik II". S. 147.
— Die Kausalität in der Physik. S. 568.
Kersten, M. s. Becker, R.
Kichlu, P. K. Das erste Funkenspektrum des Xenons. S. 697.
Klein, Emil. Die optischen Erscheinungen vom Standpunkt der extremen Lichtquantentheorie. S. 431.
König, Theodora s. Schmid, R.
Kudar, J. Die β-Strahlung und das Energieprinzip. S. 402.
Kurdjumow, G. u. Sachs, G. Über den Mechanismus der Stahlhärtung. S. 325.
Lagunoff, B. Über eine Erweiterung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes. S. 425.
Landau, L. Diamagnetismus der Metalle. S. 629.
Lasareff, Wladimir. Über Stoßverbreiterung in den Rotationsschwingungsspektren von Gasen. S. 598.
Lochte-Holtgreven, W. Temperaturbestimmung in Entladungsröhren aus Intensitätsmessungen in Bandenspektren. S. 443.
Margenau, H. Zur Theorie der Molekularkräfte bei Dipolgasen. S. 584.
Matossi, F. (Nach Versuchen von H. Aderhold.) Polarisation der Ramanstrahlung und Kristallstruktur. S. 34.
Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. III. Die Eigenfrequenzen einfacher symmetrischer Moleküle. S. 173.
— s. Hedfeld, K.
— s. Childs, W. H. J.
Meissner, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. X. Elektrischer Widerstand einiger Legierungen. S. 581.
Mukherjee, H. Ein Wechselstromgalvanometer. S. 286.
Mukherji, B. C. Durch Hochfrequenzentladung erregte Bandenspektren des Stickstoffs. S. 698.

Noack, Herbert s. Bartels, Hans.
Ornstein, L. S. und Vermeulen, D. Intensitätsmessung im Kupferbogen. S. 657.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
Pose, H. Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium. I. Abhängigkeit der Ausbeute und Energie der H-Teilchen von der Primärenergie. S. 1.
Quittner, F. s. Beran, O.
Raschevsky, N. v. Über durch physikalische Struktur hervorgerufene Kettenreaktionen. S. 556.
Rosen, B. s. Kallmann, H.
Sachs, G. s. Kurdjumow, G.
— und Weerts, J. Elastizitätsmessungen mit Röntgenstrahlen. S. 344.
Sauter, Fritz. Zur Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren. II. S. 295.
Savostianowa, M. Über die kolloidale Natur der färbenden Substanz im verfärbten Steinsalz. S. 262.
Schmid, E. s. Fahrenhorst, W.
—, R. Neuere Untersuchungen über die NO-β- und -γ-Banden. Zugleich Messungsergebnisse aus den Dissertationen von D. v. Farkas und Theodora König enthaltend. S. 84.
— Über die NO-δ-Banden. S. 279.
Schmidt, Harry. Zur Theorie der erzwungenen Transversalschwingungen homogener Stäbe konstanten Querschnitts. S. 411.
Schmolke, H. Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen. S. 714.
Schocken, Klaus. Über die Ionisation von Gasen durch kurzwellige Röntgenstrahlen. S. 458.
Schütz, Wilhelm. Intensität und natürliche Breite des blauen Cäsiumdubletts. I. S. 682.
Spiller, E. Messung des Reflexionsvermögens von glühendem Wolfram im ultravioletten Teil des Spektrums. S. 39.
Steinke, E. Über Schwankungen und Barometereffekt der kosmischen Ultrastrahlung im Meeresniveau. S. 48.
Sternberg, W. Anwendung der Integralgleichungen auf Beugung und Eigenschwingungen in der elektromagnetischen Lichttheorie. S. 638.
Strohhäcker, I. Bestimmung der adsorbierten Gashaut an Metalloberflächen durch Wägung. S. 248.
Thomä, Manfred. Über die an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Dampfdruckänderungen. S. 224.
Trillat, J. J. Untersuchungen über die Struktur organischer Flüssigkeiten im Inneren und an der Oberfläche. S. 191.
Trumpy, B. Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. II. S. 777.
Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S.
Walther, Alexander s. Inge, Lydia.
—, Anton s. Hochberg, Boris.
Weerts, J. s. Sachs, G.
Weil, Klara. Über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Platin bei Entgasung im Hochvakuum und nachfolgender Beladung mit Wasserstoff. S. 237.
Wilberg, Liselotte. Das Verhalten der Kernschwingungsbanden des Ammoniumradikals im Umlagerungsgebiet. S. 304.
Winkler, Martin. Über die elektrische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. S. 799.